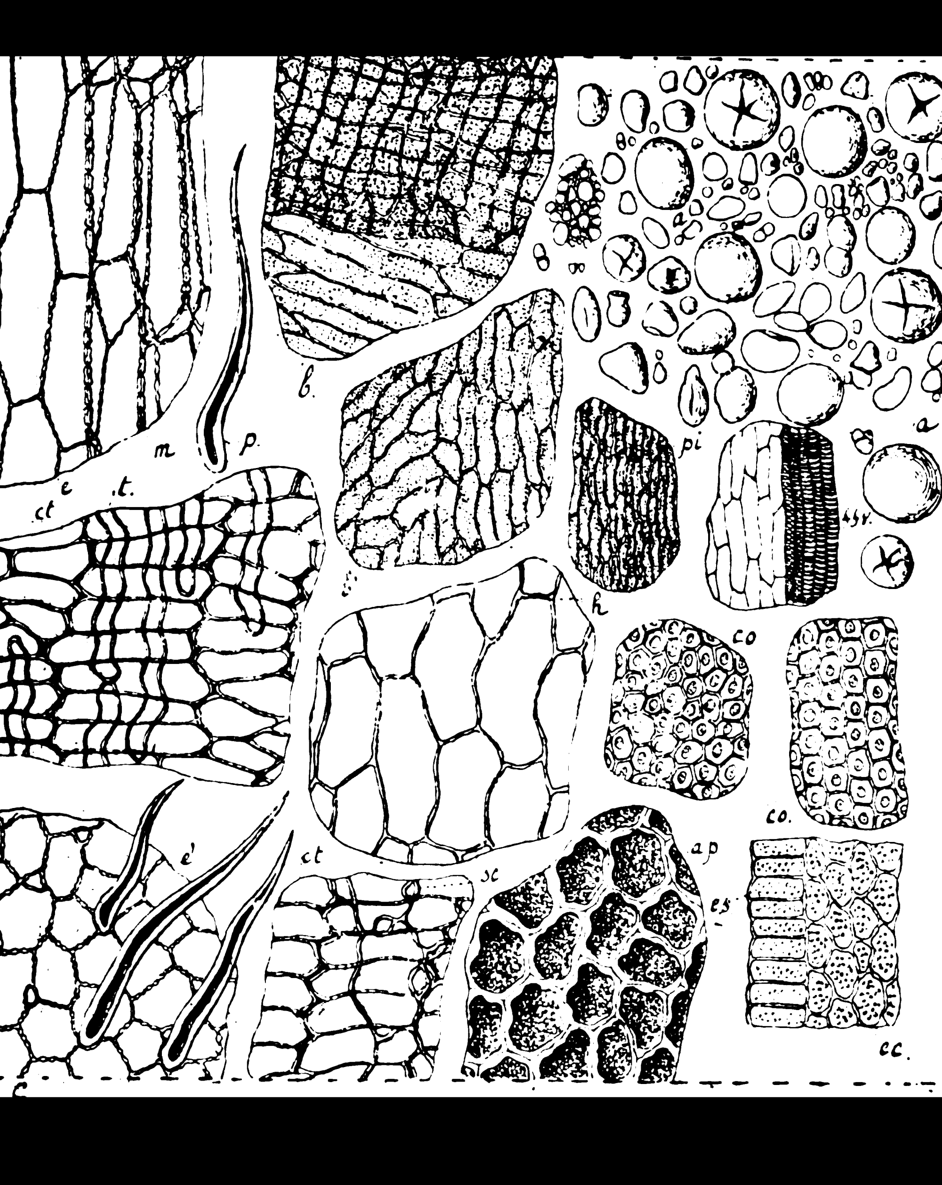
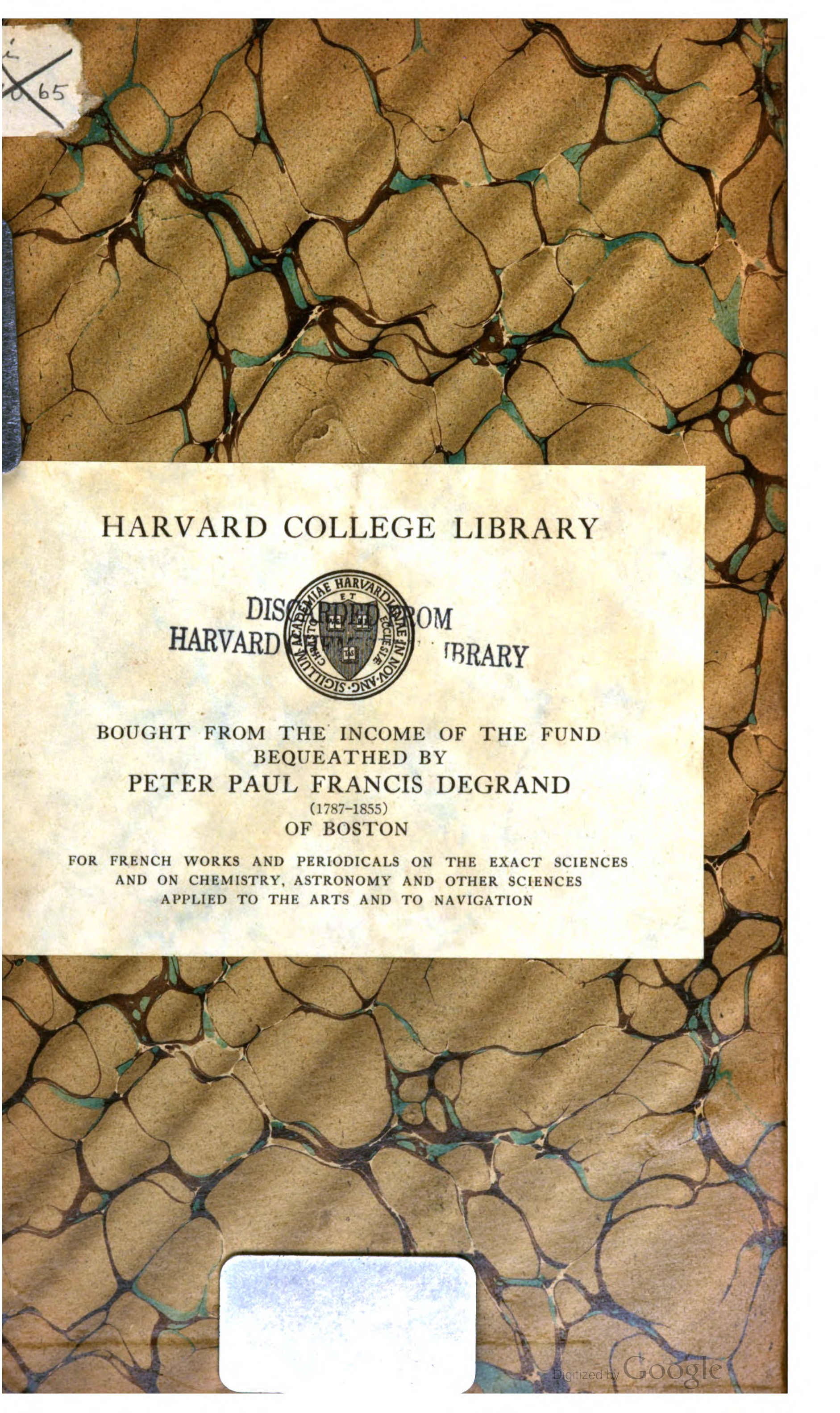


Annales de chimie analytique appliquée à l'industrie, à ...





ANNALES ET REVUE

DE

CHIMIE ANALYTIQUE

LAVAL. — IMPRIMERIE PARISIENNE L. BARNÉOUD & Cie

ANNALES
DE
CHIMIE ANALYTIQUE
APPLIQUÉE

à l'Industrie, à l'Agriculture, à la Pharmacie et à la Biologie

ET

REVUE DE CHIMIE ANALYTIQUE
RÉUNIES

PUBLIÉES SOUS LE PATRONAGE DU

SYNDICAT CENTRAL DES CHIMISTES ET ESSAYEURS DE FRANCE

Paraissant le 15 de chaque mois.

DIRECTEUR :

C. CRINON

Directeur du **Répertoire de pharmacie.**

COLLABORATEURS :

BAYRAC.	CH. FRANCHE.	LINGRAND.	PORTES.
M. BOYMOND.	GAROLA.	MAGNIER de la SOURCE	DE ROCHEFONTAINE.
CLUSS.	GESCHWIND.	MENOZZI.	SCHIRMER.
H. CORMINBŒUF.	A. GIRARD.	MERCIER.	SIDERSKY.
DEJONGHE.	ED. GOUTAL.	A MIGNOT.	SOREL
ED. DELLE.	F. JEAN.	DE MOLINARI.	TRILLAT.
A. DOMERGUE.	KJELDAHL.	MONTPELLIER.	P. TRUCHOT.
F. DUPONT.	LASNE.	PELLET	VANDEVYVER.
FRADISS	G. A. LE ROY.	PEYTOUREAU.	VICARIO.
			WILLENZ

SECRÉTAIRE DE LA RÉDACTION :

X. ROCQUES

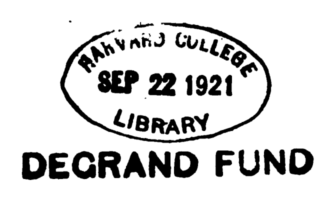
Ex-Chimiste principal du Laboratoire municipal de Paris.

TROISIÈME ANNÉE — TOME TROISIÈME

PARIS

45 — RUE TURENNE — 45

1898



ERRATA

Page 18, 16e ligne de l'article : *Analyse de la bauxite*, lire : « *on prélève 50 cc.* », au lieu de : « *510 cc.* ».

Page 21, 8e ligne de l'article : *Séparation du néodyme*, lire : « d'*AzO^3H ($D = 1{,}42$)* », au lieu de : « d'*AzO^3H ($D = 1{,}43$)* ».

Page 103, dans l'article : *Dosage volumétrique des sucres*, lire : « *hyposulfite* » partout où il y a : « *thiosulfate* ».

Page 161, dans l'article : *Recherche de très petites quantités d'oxyde de carbone*, à la 21e ligne de la page, lire : « *dilution au 1/10000* », au lieu de : « *dilution au 1/1000* ».

Page 253, 7e ligne du 3e paragraphe de l'article : *Analyse rapide du lait*, lire : « *et ne va pas au delà de 0,3 p. 100* », au lieu de : « *et ne va pas au delà de 0,03 p. 100* ».

ANNALES DE CHIMIE ANALYTIQUE

Année 1898

A NOS LECTEURS

Nous remercions sincèrement ceux de nos lecteurs qui, depuis deux années, ont bien voulu nous témoigner une confiance dont nous leur sommes très reconnaissants. Lorsque nous avons fondé les Annales de chimie analytique, *notre intention était de créer un journal exclusivement consacré à la chimie analytique en faisant connaître à ses lecteurs tous les travaux de chimie analytique publiés en France et à l'étranger. Le nombre des articles originaux auxquels nous avons donné l'hospitalité pendant l'année 1897 s'élève à 49 ; nous avons, en outre, analysé 112 articles empruntés aux publications françaises et 239 travaux publiés dans les journaux allemands, anglais, américains, autrichiens, belges, italiens, suisses, russes, etc. Nous avons conscience d'avoir rempli de notre mieux le programme que nous nous étions tracé, et les nombreux encouragements que nous avons reçus de toutes parts nous prouvent que nos efforts ont été justement appréciés.*

A partir de cette année, sur la demande d'un certain nombre de lecteurs, les Annales *deviennent un recueil mensuel, paraissant le 15 de chaque mois, et chaque numéro renfermera deux fois autant de matières que les numéros des années précédentes.*

Le succès des Annales de chimie analytique, *à l'étranger aussi bien qu'en France, a dépassé nos espérances ; ce succès, nous le devons en partie à ceux qui ont bien voulu se faire les vulgarisateurs de notre Recueil ; nous remercions les uns et les autres, et nous les prions de nous continuer leur précieux concours. De notre côté, nous sommes fermement résolus à faire tout ce qui nous serait signalé comme étant susceptible d'améliorer et de perfectionner l'œuvre que nous avons entreprise et qui doit être le* vade mecum *du chimiste analyste.*

Nous ne nous lasserons pas de répéter encore une fois que nous serons toujours heureux d'ouvrir les colonnes de ce journal à tous les chimistes qui voudront bien nous adresser soit un travail original, soit quelques observations sur les méthodes d'analyse qu'ils auront expérimentées.

X. Rocques,
Secrétaire de la rédaction.

C. Crinon,
Directeur.



TRAVAUX ORIGINAUX

Températures critiques de dissolution ; Expériences de M. Crismer :

Par M. le Dr Sigalas. (1)

Faits expérimentaux ; définition. — **a**. Dans un tube scellé, contenant de l'acide carbonique liquide et gazeux à une basse température, on distingue nettement le *ménisque* de séparation du liquide et du gaz. Si on le chauffe progressivement, on voit le liquide se dilater et le ménisque de séparation diminuer de courbure, devenir plan et enfin disparaître totalement lorsque la température atteint 31 degrés. A partir de ce moment, le tube est rempli d'un *fluide homogène*, dans lequel *il est impossible de distinguer une surface libre*. Si, dans un second temps de l'expérience, on laisse refroidir le tube, on voit apparaître, lorsque la température est redescendue à 31 degrés, un *brouillard*, immédiatement suivi de la formation du *ménisque de séparation* des deux fluides revenus chacun — liquide et gaz — à leur état primitif

La température de 31 degrés a été appelée par Andrews le *point critique* de l'acide carbonique.

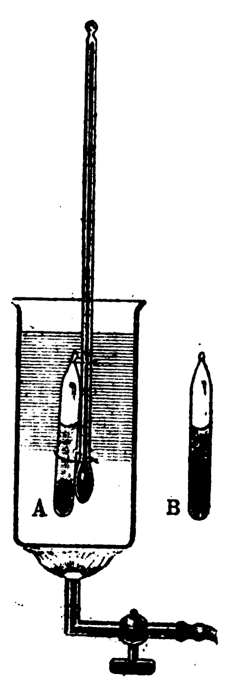
Le phénomène est général : il existe, pour chaque corps, une température, appelée *point critique*, au-dessus de laquelle il ne peut exister qu'à l'état gazéiforme, quelle que soit la pression qu'il supporte.

b. On introduit dans un petit tube en verre une matière grasse, un hydrocarbure liquide, une essence, etc., et de l'alcool ; on distingue nettement, à la température ordinaire, le ménisque de séparation des deux liquides. Si, comme l'a fait M. Crismer, on scelle le tube à la lampe, et si on le chauffe progressivement, on voit le ménisque de séparation diminuer de courbure, devenir plan et de moins en moins visible. A ce moment, si l'on renverse brusquement le tube, on obtient un mélange des deux liquides absolument homogène et sans aucune surface de séparation.

Lorsque, dans un second temps opératoire, on laisse refroidir progressivement le tube, on constate qu'à une *température déterminée*, le liquide homogène se trouble d'abord à la partie supérieure, puis dans toute sa masse, et il se forme aussitôt une surface de séparation des deux couches liquides.

(1) Extrait des leçons de physique appliquée à la pharmacie professées à la Faculté de Bordeaux par M. le Dr Sigalas, professeur agrégé.

Sans insister sur l'analogie apparente qui existe entre les deux expériences, la dissolution du corps gras dans l'alcool dans la seconde pouvant être comparée à l'évaporation de l'acide carbonique liquide dans sa vapeur dans la première, nous dirons qu'on a appelé *température critique de dissolution* d'un corps A dans un liquide B, la température à laquelle, dans un tube scellé contenant les deux corps A et B, le ménisque de séparation cesse d'exister lorsqu'on le chauffe, ou apparaît lorsqu'on le refroidit. Au-dessus du point critique de dissolution, le système A B constitue un fluide homogène. Au-dessous de ce point seulement, existe une surface de séparation des deux corps en présence.



On sait que, dans le tube de Natterer à acide carbonique liquide, on observe l'apparition du ménisque à une température sensiblement constante, *même quand on fait beaucoup varier la quantité de liquide dans un même espace* (à la condition que la *pression critique* soit atteinte). Par analogie, la *température critique de dissolution* doit être indépendante, dans de larges limites, des proportions relatives des corps mis en présence. C'est ce que l'expérience a vérifié.

Voyons maintenant comment on peut déterminer cette température.

DÉTERMINATION DE LA TEMPÉRATURE CRITIQUE DE DISSOLUTION. — Dans un petit tube en verre de 5 à 6 millimètres de diamètre, fermé à un bout, on introduit, à l'aide d'une pipette effilée, une petite quantité du corps A, puis une quantité un peu supérieure (environ le double en volume) d'alcool, et on scelle le tube au chalumeau. On le fixe à l'aide de fils de platine à un thermomètre sensible, la matière étant au niveau du réservoir, et on plonge le système dans un bain liquide transparent (acide sulfurique concentré, glycérine, vaseline, etc.), dont on élève la température. A un moment donné, on voit le ménisque devenir plan. A ce moment, on note approximativement la température. On enlève le système tube-thermomètre, et, en le retournant rapidement deux ou trois fois dans l'air, on obtient un liquide homogène, comme le présente la figure B.

On le remet aussitôt dans le bain, pour ne pas le laisser refroidir trop brusquement, et, au moment où on lit une température

supérieure de 5 à 10 degrés à celle à laquelle on a vu le ménisque devenir plan, on arrête le feu et on laisse progressivement refroidir.

A une certaine température, on voit un trouble se produire dans le liquide homogène et apparaître le ménisque de séparation des deux couches (tube A). La température, lue à ce moment précis, facile à saisir, est prise pour *température critique de dissolution*.

APPLICATIONS ANALYTIQUES. — M. Crismer a montré que cette température est une *constante* physique, qui peut servir à l'identification et à l'analyse de certaines substances, car *la température critique de dissolution d'un corps donné dans un même liquide est constante ; des modifications dans l'état des corps et l'intensité de ces modifications entraînent immédiatement des variations correspondantes dans les points critiques de dissolution*.

Les chiffres relatés dans le tableau suivant sont empruntés au mémoire de M. Crismer.

Dissolvant : ALCOOL DE DENSITÉ = 0.8195 A 15 DEGRÉS 5.

Substances	Température critique
Graisse de beurre pur et frais. . .	100 degrés »
Oléomargarine.	125 — »
Margarine.	123 — 5
Huile d'arachides.	123 — »
— de coton.	115 — 5
— de sésame	120 — »
— d'olive.	123 — »
— d'amandes douces.	120 — »
— de colza brute	136 — »
— de colza épurée.	132 — 5
— de chènevis.	97 — »
— d'œillette	113 — »
— de noix	100 — 5
— de morue.	111 — 5
— de ricin	» — »
— de lin résinifiée.	70 — »
Beurre de cacao.	126 — 5
— de coco	4 — »
Axonge.	124 — »
Spermaceti	117 — »
Cire blanche nº 1	129 — »
— — nº 2	144 — 5
— jaune	131 — »
— de Carnauba	154 — »
— végétale du Japon. .	de 96,5 à 100 — »
Ozokérite	175 — »
Pétrole	91 — »
Essence de térébenthine.	14 — »

ESSENCES

Dissolvant : ALCOOL A 25 POUR 100 D'EAU.
DENSITÉ A 15 DEGRÉS 5 = 0.8603.

Essence de bergamotte	39 degrés	»
— de citron.	116 —	»
— de genèvrier.	149 —	5

M. Crismer a appliqué sa méthode à la recherche des falsifications de nombreuses substances : beurre, graisses, huiles, paraffine, ozokérite, cires, essences, etc. Dans le cas des beurres, en particulier, il a montré que, si, pour divers échantillons *purs*, on observe des températures critiques très variables, cela tient surtout à l'acidité ; d'une manière générale, un beurre à acidité élevée a une température critique très basse, et, si l'on fait disparaître l'acidité (en les traitant par la potasse), on retombe sur les chiffres normaux, et même, si l'on exprime l'acidité en centimètres cubes de potasse alcoolique N/20 nécessaires pour neutraliser 2 centimètres cubes de beurre dissous dans 20 centimètres cubes d'alcool absolu. on trouve que le nombre de centimètres cubes de potasse, ajouté à celui qui représente la température critique du beurre acide, donne très approximativement la température critique du beurre analysé.

TEMPÉRATURES CRITIQUES DE DISSOLUTION DE BEURRES PURS DANS L'ALCOOL.

D = 0.8195 A 15 DEGRÉS 5, SOIT 9 POUR 100 D'EAU EN POIDS.

	Température critique moyenne.	Acidité en KOH N/20 pour 2 cent.c.	Température critique après neutralisation.	Différence entre les deux températures.
Série *a* (3 échant.).	88 degrés 5	7.5	96 degrés 4	7 degrés 9
— *b* (14 —).	93 — 5	4.8	98 — 2	4 — 7
— *c* (69 —).	99 — 12	1.2	101 — 7	2 — 6

POINT CRITIQUE DE DISSOLUTION EN TUBES OUVERTS. — Cette détermination mérite d'autant plus d'être généralisée dans l'analyse des beurres, qu'elle peut être pratiquée en tubes ouverts, dans de simples tubes à essais, chauffés dans un bain d'air ou même directement.

En effet, avec l'alcool absolu ou très peu aqueux, les températures critiques des beurres sont bien inférieures au point d'ébullition de l'alcool (78 degrés) ; dès lors, on pourra les déterminer dans un tube ouvert. Dans un tube à essais de 1 centimètre de diamètre environ et de 7 à 8 centimètres de long, on verse un peu de la substance, puis environ deux fois son volume d'alcool. On introduit dans le liquide un thermomètre, maintenu par un bouchon percé, porté par le tube, et on chauffe dans un bain d'eau

ou à feu nu, en agitant le tube. On obtient bientôt un liquide homogène. On laisse refroidir, et on lit la température critique de dissolution dès que le liquide se trouble. On peut recommencer plusieurs fois l'expérience, en ajoutant à chaque essai une petite quantité d'alcool.

C'est ainsi que l'auteur a obtenu, avec de l'alcool absolu (du commerce) $d = 0.7967$ à 15 degrés 5 (0.9 pour 100 d'eau en poids), les chiffres suivants :

	Température critique en tubes ouverts dans l'alcool absolu $d = 0.7967$.	Température critique en tubes scellés, avec l'alcool dilué $d = 0.8195$.
Beurre pur *a*	54 degrés 8	100 degrés 5
— *b*	54 — 5	100 — 5
— *c*	57 — »	103 — »
— *d*	56 — »	102 — »
Beurre margariné ou margarine *e*	78 degrés »	124 degrés »
— *f*	72 —	118 — »
— *g*	78 —	123 — 8
— *h*	69 — »	115 — »

En résumé, la méthode de Crismer, fondée sur l'observation de la température critique de dissolution d'une substance A dans un liquide B, est d'une mise en pratique simple et rapide et peut servir à identifier cette substance A, à en reconnaître la pureté et, dans certains cas, la nature et même la dose des impuretés, si l'on connait, dans le même liquide B, la température critique de dissolution de la substance A et celle de l'impureté dont elle est souillée. C'est ainsi, par exemple, que l'*essence de girofle naturelle* a une température critique de dissolution, *dans l'alcool* à 50°, qui oscille entre 103 et 120 degrés, suivant les proportions variables de l'hydrocarbure mélangé à l'*eugénol* (dont la température critique = 103 degrés), qui en est la partie constituante.

Tout échantillon dont le point critique de dissolution dépasse 120 degrés doit être considéré comme suspect (des traces d'huile de ricin empêchant la dissolution, même au-delà de 150 degrés) (Duyk).

Sur les phosphates naturels et industriels

Par M. Henri Lasne.

Dosage du fluor (Suite) (1). — Avant de continuer ce qui me reste à dire sur le dosage du fluor dans les phosphates et sur les conséquences des résultats obtenus, je suis obligé de répondre

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1897, p. 161, 182 et 305.

aux critiques formulées par M. Goutal contre ma méthode, dans le but de défendre celle de M. Carnot (1).

Il faut cinq ou six réactifs, dit-il ; *quelle complication !* — Qu'on veuille bien compter de la même façon le nombre de réactifs employés dans les séparations les plus courantes, on en trouvera souvent davantage. Quel chimiste songera jamais à abandonner une méthode sûre et exacte pour ne pas déboucher un flacon de plus ?

Il faut des évaporations et des ébullitions en liqueurs alcalines dans des vases en verre qui sont attaqués. — Toutes ces opérations, dont aucune n'est longue, se font avant la séparation des dernières traces de silice. Elles ont lieu dans la porcelaine qui n'est pas attaquée en liqueur étendue.

Le précipité ne pèse que quelques centigrammes. — Cela dépend, et dans le cas habituel des phosphates sédimentaires, il suffit de traiter de 3 à 5 grammes, ce qui est facile, pour obtenir plusieurs décigrammes. Le multiplicateur qui donne le fluor avec le fluorure de calcium est 0,4872 ; avec le fluosilicate, on emploie 0,3548. Ces deux chiffres ne sont pas tellement éloignés l'un de l'autre qu'on puisse tirer, en faveur du second, un avantage de nature à contrebalancer le moindre argument opposé.

Le précipité est mélangé de silice. — Je ne puis admettre qu'on avance, sans même un semblant de preuves, une assertion aussi erronée. En réalité, si l'on opère bien, il ne reste pas trace de silice et c'est bien facile à constater par la transformation du fluorure en sulfate que j'ai toujours recommandée et toujours pratiquée : les deux poids sont strictement équivalents.

Le précipité est soluble dans les réactifs successivement employés. — C'est encore une assertion gratuite, sans preuve, et par suite sans valeur. Il me suffirait d'affirmer le contraire. Je dois faire remarquer cependant que la partie des opérations ici critiquée constitue la méthode classique de H. Rose, décrite par Frésénius, et plusieurs autres auteurs. Elle consiste à précipiter d'abord un mélange de carbonate et de fluorure, recueillir ce mélange qui filtre très facilement, le calciner modérément, après lavage, et traiter par l'acide acétique faible, qui dissout le carbonate sans toucher au fluorure. Il est vrai qu'il faut quelques précautions pour filtrer ce dernier précipité, les mêmes que pour le sulfate de baryte, l'oxalate de chaux et beaucoup de sulfures. On facilite la filtration en évaporant à sec la solution acétique (dans du platine bien entendu) et lavant à l'eau légèrement acétique.

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1897, p. 401.

J'ai dit que le dégagement d'un peu de vapeur d'eau, à peu près inévitable, était sans inconvénient avec ma méthode, ce qui constitue un avantage capital, car, avec les autres méthodes, les résultats se trouvent faussés. Mais il faut vraiment avoir bien envie de critiquer pour *me faire un grief de ne pas ajouter de l'eau exprès* quand il est facile de l'éviter. Je maintiens qu'il y a intérêt à chauffer le plus possible avec l'acide sulfurique ; qu'en s'arrêtant à 170 degrés, on ralentit l'opération et on risque de la laisser incomplète. J'ajouterai que dès 170 degrés l'acide qui ne contient pas exactement 98 p. 100 de monohydrate abandonne déjà de la vapeur d'eau à l'air sec qui le traverse. Dans les tubes purificateurs nécessaires dans la méthode de M. Carnot, comme dans celle de Frésénius, cette eau se condense et retient du fluor. C'est ce qui m'a empêché de me contenter de la méthode de Frésénius, quand mon attention a été appelée, dès avant 1880, sur l'intérêt qu'il y aurait à doser le fluor dans les phosphates, et qui m'a amené peu à peu à la méthode publiée en 1888.

Qu'il me soit permis d'ajouter que, dans ces essais, j'avais déjà cherché à doser le fluor à l'état de fluosilicate de potasse, par des moyens moins bons, il est vrai, que ceux indiqués en 1892 par M. Carnot, et que j'y avais renoncé. J'avais essayé également, toujours en dégageant le fluor à l'état de fluorure de silicium, divers autres procédés, notamment des dosages acidimétriques. J'y avais renoncé également, à cause des difficultés qu'il y a à obtenir tout le fluor à l'état de fluorure de silicium pur.

J'ai eu soin de faire remarquer que la *calcination préalable* des phosphates n'avait pas, dans la majorité des cas (ne pas comprendre : dans tous les cas) d'inconvénient sérieux. Mais la méthode s'applique à tous les corps décomposables par l'acide sulfurique ; il en est beaucoup qui ne souffrent pas la calcination sans perdre du fluor en même temps que de l'eau. Si donc cette calcination est nécessaire, elle enlève à la méthode une partie de sa généralité. La calcination des phosphates, et plus particulièrement des os, est une opération qui n'est ni facile ni rapide, si l'on veut brûler la dernière trace de charbon.

J'ai dit également que le fluorure de potassium, sous l'action des gaz acides qui peuvent accompagner éventuellement le fluorure de silicium, attaque le verre, ce qui fausse le dosage. La nouvelle précaution, indiquée par M. Carnot, de vernir le récipient à la gomme-laque, prouve tout simplement que j'avais raison. Il ne faudra pas l'omettre à l'avenir.

A la fin de son article, M. Goutal compare la méthode de Frésénius à celle de M. Carnot et cite l'opinion de trois chimistes

hollandais, MM. Koomans, J. Buisman et Van Linge, qui préfèrent la seconde. Qu'il me soit permis de regretter que la mienne n'ait pas été expérimentée en même temps, non seulement à cause de son antériorité, mais surtout parce que c'est par elle qu'a été établie la véritable composition des phosphates de sédimentation marine, ainsi que la font connaître mes différentes publications de 1888 à 1892. Les expériences ultérieures, tant celles de M. Carnot que les miennes, n'ont fait que confirmer les conclusions formulées dès cette époque. On me pardonnera de le rappeler.

En résumé, il ne reste rien, de toutes les critiques formulées, qui puisse faire révoquer en doute l'exactitude des résultats obtenus par ma méthode. Il reste, contre celle de M. Carnot, la grave objection de l'emploi d'un composé du corps même à doser, ce qui supprime tout contrôle. On peut y reconnaître la possibilité de deux erreurs, l'une en moins, parce que, pour éviter le dégagement de vapeur d'eau, on craint de trop chauffer lors de l'attaque par l'acide ; l'autre en trop, à cause de la possibilité d'une action anormale sur le fluorure de potassium employé comme récepteur. Il est clair que, si ces deux causes d'erreur existent réellement, la première influencera surtout les titres élevés pour causer une perte, la seconde les titres bas pour donner une surcharge. Il faut ajouter, dès à présent, comme on le verra dans un prochain article, que les deux méthodes, appliquées à des phosphates assez riches en fluor, ont donné des résultats voisins. Les quelques exceptions devront être examinées à part.

A mon avis, en pareille matière, la question de temps doit céder le pas à la question d'exactitude. Je dois dire, néanmoins, qu'à la rigueur, on peut compléter un dosage par ma méthode dans une seule journée, et dans tous les cas le lendemain. La rapidité, plus grande en apparence, de la méthode de M. Carnot est largement compensée par la calcination préalable qui doit être complète, par les soins à apporter à la construction de l'appareil distillatoire et des tubes purificateurs, par la surveillance constante de la distillation, qui doit être suivie de bien plus près, enfin par la pesée sur filtre taré, toujours critiquable, mais surtout dans le cas de faibles poids

---

Réaction caractéristique de l'huile de coton,

Par M. G. Halphen.

Il y a quelques années, j'ai signalé que les sels de zinc des acides gras liquides de l'huile de coton, mis en solution sulfo-

carbonique, donnent, après évaporation ou distillation du dissolvant au bain-marie, un résidu de sels de zinc colorés en rouge.

Ayant eu depuis l'occasion de constater que ce phénomène ne se produit qu'avec l'huile de coton, j'ai étudié cette réaction, dans le but d'en faire un procédé de recherche dans l'analyse qualitative.

J'ai successivement constaté que l'oxyde de zinc ne joue aucun rôle dans cette réaction, et que le sulfure de carbone seul suffit à la déterminer en agissant sur l'huile elle-même. C'est ainsi qu'une solution sulfocarbonique d'huile de coton se colore en rose au bout d'un temps variable, mais toujours long. Cette coloration est peu intense, et son développement est si lent qu'on ne saurait l'appliquer utilement en analyse.

L'action de la chaleur favorise la réaction, qui continue à s'effectuer par repos et refroidissement, sans toutefois acquérir, même en plusieurs jours, son maximum d'intensité. Il est vrai qu'en chauffant, on détermine le départ du sulfure de carbone, qui, par suite, n'agit que pendant un temps très court, mais, même en opérant au réfrigérant à reflux, on n'obtient pas rapidement la coloration.

On a cherché à augmenter la durée du contact de l'huile et du sulfure de carbone en ajoutant un liquide capable de dissoudre à la fois l'huile et le sulfure, tout en possédant un point d'ébullition intermédiaire.

L'alcool amylique répond à ces conditions, et l'expérience a montré que sa présence accélère considérablement le phénomène.

On a pensé que le principe actif pouvait être le soufre et on a fait agir ce corps, soit en nature, soit en présence de l'alcool amylique, sur l'huile de coton, mais aucune coloration ne s'est produite ; par contre, on a reconnu que la présence du soufre libre dans le sulfure de carbone augmentait l'intensité de la réaction et l'on a été ainsi conduit à faire agir sur l'huile un mélange d'alcool amylique et de sulfure de carbone renfermant du soufre libre. La coloration rouge qui se produit n'est pas également intense avec toutes les huiles de coton. Sur neuf huiles que nous avons examinées, sept se retrouvent dans un mélange qui ne les contient que dans la proportion de 5 0/0 ; les deux autres sont décelables à 10 0/0 et le seraient encore dans un mélange qui les contiendrait en moindre proportion. La coloration rouge paraît varier avec la nature du traitement qu'ont subi les huiles, mais elle est puissante.

Pour pratiquer l'essai, on introduit dans un tube à essais volumes égaux de l'huile à essayer, d'alcool amylique et de sulfure de carbone contenant 1 0/0 de soufre en dissolution (il est commode de prendre de 1 cc. à 3 cc. de chaque réactif). On plonge ce tube dans l'eau salée bouillante, de façon qu'il émerge de la moitié ou des 2/3, et l'on abandonne dix minutes à un quart d'heure. Au bout de ce temps, on observe la coloration ; s'il s'est produit du rouge ou de l'orangé, la présence de l'huile de coton est démontrée ; dans le cas contraire, on rajoute environ 1 cc. de sulfure de carbone à 1 0/0 de soufre, et on chauffe 5 à 10 minutes au bain de sel. Si la réaction est négative, on ajoute à nouveau 1 cc. de sulfure de carbone soufré, et on chauffe 5 à 10 minutes de nouveau. L'huile de coton seule vire au rouge par ce traitement.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Analyse des silicates. — M. LECLÈRE (*Comptes rendus*, 29 novembre 1897, p. 893). La principale difficulté de l'analyse des silicates est le passage de la silice à l'état gélatineux, son évaporation à sec exposant à l'entraînement partiel des bases dans le résidu.

Il est cependant possible d'obtenir la silice à l'état insoluble, en attaquant par AzO^3H suffisamment concentré un silicate qui ne s'hydrate pas pendant sa décomposition. Ce résultat est obtenu en fondant d'abord les silicates naturels avec de l'oxyde de plomb, qui forme des composés très fusibles avec les éléments des silicates et retient les alcalis.

On évite toute altération des vases en platine en employant de l'oxyde de plomb pur et en opérant la fusion dans une moufle de coupellateur, supprimant tout contact du platine avec la flamme du gaz.

Le silicate porphyrisé est mélangé intimement avec 3 fois son poids d'oxyde de plomb, dans une capsule de 40 mm., pesant 4 gr. et munie d'un couvercle, puis fondu dans une moufle au rouge orange pendant 1/2 heure. L'émail obtenu se solidifie en se détachant du platine, si l'on refroidit brusquement le fond de la capsule.

L'émail est attaqué à froid ou vers 40 degrés avec 10 fois son poids d'un mélange à parties égales d'AzO^3H concentré et AzO^3H fumant ; l'attaque est complète et laisse un résidu composé de nitrate de plomb et de silice hydratée complètement insoluble. On étend avec de l'eau bouillante, qui dissout le sel de plomb, et on recueille la silice sur un filtre. On lave à l'eau et on pèse la silice après calcination à une température très élevée.

La liqueur acide contenant les nitrates est concentrée pour chasser l'excès d'AzO^3H, et additionnée d'alcool. On ajoute HCl pour précipiter le plomb, et la liqueur alcoolique laisse par évaporation un résidu sur lequel on peut doser les bases par les méthodes Sainte-Claire-Deville et Schlœsing. On prépare l'oxyde de plomb pur de la manière suivante :

Une dissolution à 15 p. 100 d'azotate de plomb pur est additionnée d'une solution saturée d'acide oxalique renfermant 3 p. 100 d'AzO^3H. Le précipité d'oxalo-nitrate de plomb est séparé, séché à l'étuve et calciné au-dessous du rouge sombre dans une capsule de porcelaine. Le quart du précipité est imbibé d'AzO^3H et mélangé à la matière pulvérulente. En continuant la calcination, le minium obtenu est une poudre très fine, constituant le réactif convenable pour l'attaque des silicates. X. R.

Dosage de la phénylhydrazine. — M. CAUSSE (*Comptes rendus*, 8 novembre 1897, p. 712). — La phénylhydrazine, mise en présence d'acide arsénique, s'oxyde ; il se dégage de l'azote, il reste du phénol et une quantité correspondante d'acide arsénique passe à l'état d'acide arsénieux ; cette réaction devient quantitative, si l'on opère en milieu acétique.

L'acide arsénieux formé peut être dosé de deux manières :

1° On fait agir sur la phénylhydrazine de l'acide arsénique titré à l'urane, et, après réaction, on en titre l'excès ; la différence correspond à l'acide arsénieux formé.

2° On peut employer le titrage à l'iode suivant :

0 gr. 20 de chlorhydrate de phénylhydrazine ou de la base libre sont introduits dans un ballon de 500 cc., on ajoute 60cc. du réactif arsénique préparé en dissolvant au bain marie 125 gr. d'acide arsénique dans 450 gr. d'eau et 150 gr. HCl concentré, filtrant après dissolution, refroidissant et complétant à 1 litre avec de l'acide acétique cristallisable. Le ballon est relié à un réfrigérant à reflux et chauffé modérément ; quand le dégagement gazeux est terminé, on chauffe à l'ébullition, et, après 40 minutes, on laisse refroidir. On ajoute 200 cc. d'eau, on neutralise franchement avec de la soude à 20 p. 100, puis on rétablit l'acidité avec HCl ; on ajoute 60 cc. de solution saturée à froid de bicarbonate de soude, une petite quantité d'eau amidonnée et on titre à l'iode normal décime.

Dans la réaction d'oxydation de la phénylhydrazine, une partie d'acide arsénieux formé correspond à 0,5454 de la base, tandis que 1cc. de solution N/10 d'iode correspond à 0,00495 d'acide arsénieux. Si V représente le volume d'iode employé, la quantité de phénylhydrazine correspondante sera $V \times 0,00495 \times 0,5454$.

Cette méthode s'applique aux combinaisons d'aldéhyde et de phénylhydrazine ; si l'aldéhyde appartient à la série grasse, il faut l'éliminer, car elle réagit sur l'acide arsénique ; si elle appartient

à la série aromatique, sa présence est indifférente, et le dosage peut avoir lieu directement. X. R.

Réaction de Schiff appliquée à quelques fuchsines substituées. — M. P. CAZENEUVE (*Bull. Soc. chim. du* 5 *décembre* 1897, p. 998). — M. Cazeneuve a déjà montré (1) que la réaction de Schiff (recoloration par les aldéhydes du bisulfite de rosaniline ou fuchsine décolorée par l'acide sulfureux) ne se produit pas avec la fuchsine S, qui est une fuchsine sulfoconjuguée.

M. Cazeneuve a constaté que certains homologues de la fuchsine (l'orthotolylfuchsine, la xylylfuchsine) sont très sensibles à l'action des aldéhydes après décoloration par l'acide sulfureux, mais il n'en a pas été de même lorsqu'il a expérimenté sur des produits polysubstitués, comme le chlorhydrate de tétraéthylméthylphénylrosaniline ou de diéthyldiméthyldiphénylpararosaniline ou les acides sulfonés de ces bases.

Les solutions de ces deux composés polysubstitués se décolorent par l'acide sulfureux, mais les aldéhydes ne les recolorent pas. Dans certains cas, un grand excès d'aldéhyde peut faire réapparaître ces couleurs, peut-être parce qu'il y a saturation de l'acide sulfureux, mais cette réaction n'a rien de commun avec la réaction classique de Schiff, qui est si sensible avec des traces de fuchsine ordinaire ou de quelques-uns de ses homologues.

Observations sur les sucres des urines. — M. BRETET (*Répertoire de Pharmacie*, 1897, p. 481). — L'urine des diabétiques contient en général du glucose, du moins on admet cette explication de la cause de la réaction avec la liqueur de Fehling. Cependant on sait que plusieurs sucres peuvent se trouver dans l'urine à côté du glucose. C'est ainsi que M. Bretet publie le résultat d'une série d'analyses qu'il a faites sur l'urine d'une malade diabétique.

Voici les résultats qu'il a obtenus :

Le 6 septembre : Urine ne contenant pas de sucre quelconque

	glucose	saccharose
	—	—
» 6 au 7 » » contenant	15,45	30,75
» 10 » matin » »	32,34	17,0
» 10 » après-midi : Urine contenant	65,45	7,29
» 10 » entre midi et 6 heures soir	12,49	10,63
		lévulose
		—
» 11 » dans la nuit : Urine contenant	3,667	0,653
		saccharose
		—
» 16 au 17, espace de 24 h., 1re partie	12,34	14,74
2e »	2,38	6,51

Ces résultats ont été obtenus en déterminant le pouvoir rota-

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, année 1896, page 273.

toire des urines et dosant le sucre par la méthode de Fehling. Ils démontrent que l'urine d'un diabétique peut contenir au moins trois variétés de sucre. Il arrive que le sucre des aliments passe dans l'urine diabétique. Mais, dans le cas particulier, la malade suivait scrupuleusement son régime, de sorte qu'il faut admettre la formation de saccharose dans l'organisme.

L'auteur a observé un fait intéressant; c'est que, lorsque l'urine contient uniquement du glucose, elle se dose facilement par la méthode de Fehling et donne un oxydule de cuivre rouge vif se déposant bien. Lorsqu'il y a présence simultanée de saccharose ou de lévulose, le précipité d'oxyde cuivreux est de couleur ocracée, jaunâtre, se déposant mal. Si l'on intervertit avec un acide, on obtient un liquide qui se laisse très bien doser. Donc, il faut soupçonner la présence de saccharose dans les urines qui donnent, avec la liqueur de Fehling, de ces précipités jaunes ocreux qui ne peuvent se déposer.

Action de l'acide sulfureux et de l'acide hydrosulfureux sur les solutions sucrées pures et impures. — M. BEAUDET, (*Bull. Ass. des Chim. de Sucrerie de France*, juillet 1897, p. 90). — L'auteur conclut de ses expériences que :

1° L'action destructive de l'acide sulfureux sur le sucre pur est très lente au-dessous de 50 degrés ; elle n'est pas appréciable pendant les premières heures de contact et ne commence à être sensible que vers 55 degrés, mais elle croît rapidement à mesure que la température s'élève.

2° Cette action destructive croît très rapidement avec l'acidité du liquide en expérience.

3° Elle croît avec la durée de l'action, sans que cette croissance soit proportionnelle à ladite durée.

4° Elle décroît avec la concentration, si l'acidité p. 100 de liquide reste constante, et elle croît si l'acidité pour 100 de sucre reste constante.

5° Une quantité très minime d'impuretés entrave l'action destructive de l'acide sulfureux sur le sucre.

6° L'acide hydrosulfureux est sans action destructive sur des solutions de sucre pur et sur des solutions impures.

Analyse des beurres et des graisses. — M. VON ASBOTH. (*Bull. Soc. chim. du Nord de la France*, 1897, p. 65). — Les graisses sont des mélanges de tripalmitales, tristéarates et trioléates de glycérine et leur dureté dépend de leur teneur en acide oléique ; ce dernier est donc la caractéristique de ces huiles. Deux huiles fondant à la même température doivent donc contenir à peu près la même quantité de cet acide, et, connaissant la teneur d'une huile pure en acide oléique, il est possible de savoir

si tel échantillon est pur ou falsifié, pourvu qu'on sache l'y doser. Voici la marche indiquée par l'auteur :

A 3 gr. du corps gras filtré dans un becher, on ajoute 50 cc. d'alcool et 1 à 2 gr. de potasse caustique en morceaux, on chauffe 15 minutes au bain-marie pour effectuer la saponification. On ajoute de la phénolphtaléine et de l'acide acétique jusqu'à neutralité. On prépare d'autre part, dans un cylindre de verre de 300 cc., 30 cc. de solution à 10 p. 100 d'acétate de plomb, que l'on dilue à 150 cc On verse dans cette solution la solution de savon ; il se forme un savon de plomb, que l'on lave à l'eau froide sur un filtre en toile, on presse le précipité dans la toile pour en extraire tout le liquide. On remet le précipité dans le cylindre de verre et on ajoute 150 cc. d'éther, on agite pour bien délayer et on laisse reposer une nuit.

On place alors un grand entonnoir muni d'un filtre sur une burette à huile du genre de celle préconisée par Muter et Koningh pour l'essai des huiles. On jette tout le liquide laiteux sur le filtre et on y joint l'éther servant pour le lavage du cylindre. On lave à l'éther 3 à 4 fois, et l'oléate de plomb est alors entièrement en solution. Après lavage, on ajoute HCl dilué, jusqu'à ce qu'il y en ait dans la boule de la burette ; on agite et on lave à l'eau jusqu'à neutralité. On amène le niveau de l'éther à 0 avec de l'eau et on lit le volume de l'éther. On laisse couler par le robinet latéral 50 cc. de solution étherée dans un becher, on évapore au bain-marie et on dissout le résidu dans l'alcool chaud. On titre à la soude N/10 et on multiplie le nombre de cc. trouvé par 0,0282, pour avoir la quantité d'acide oléique par 50 cc. ; on en déduit la quantité totale. Les résultats sont très satisfaisants.

Différents échantillons de beurre ont donné en moyenne

34 0/0 { maximum 37,39 0/0.
minimum 33,72.

Les beurres de margarine	45,481 à 45,995
Les oléomargarines . .	42,606
Les graisses de porc . .	56,911 à 58,082
Les graisses d'oie . . .	64,974 à 67,290
La graisse de mouton .	25,436
— bœuf . .	33,034 à 33,953
— moelle .	47,759 à 48,692

D'après l'auteur, l'identification d'un beurre comporte la détermination du point de fusion, du chiffre de saponification et de quantité d'acide oléique p. 100.

X. R.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Dosage du mercure dans les sels mercuriques. — MM. L. VANINO et F. TREUBERT (*Deutsche chemische Gesellschaft Berichte*, 1867, 30, p. 1999). — Le procédé de dosage ordinaire des sels mercuriques au moyen de l'acide phosphorique a l'inconvénient d'être lent (12 heures de repos) ; aussi, pour éviter ce désagrément, les auteurs ont imaginé le procédé suivant, basé sur l'emploi de l'acide hypophosphoreux : Le bichlorure de mercure, en présence de l'acide hypophosphoreux, donne, dans toutes les circonstances, tout d'abord du calomel qui, dans certaines conditions, peut se transformer immédiatement, ou par la suite, en mercure métallique. La très grande facilité avec laquelle cette réduction a lieu a permis aux auteurs d'en faire la base d'une détermination quantitative.

Dans ce but, le sel mercurique à l'état de chlorure est additionné graduellement, en agitant bien, d'une solution d'acide hypophosphoreux. Le précipité de calomel est filtré et on procède pour la suite comme dans le dosage par l'acide phosphorique. Les résultats obtenus ont été satisfaisants. Un seul inconvénient à signaler : il provient de ce qu'un excès, même très faible, d'acide hypophosphoreux provoque une séparation de mercure métallique. On y obvie en opérant en présence d'eau oxygénée, qui provoque la séparation totale et exclusive du mercure à l'état de sous-chlorure, stable même en présence d'un léger excès d'acide.

En résumé, pratiquement on doit opérer comme suit :

On ajoute à la solution mercurique de l'eau oxygénée, puis doucement, et en agitant, de l'acide hypophosphoreux. Le précipité, lorsqu'il s'est déposé, est filtré sur un filtre préalablement séché a 100 degrés et pesé, lavé à l'eau froide avec les précautions d'usage, jusqu'à réaction neutre. On sèche ensuite à 100 degrés jusqu'à poids constant. Il est à remarquer que, dans le cas d'une solution de nitrate de mercure, une plus grande quantité d'eau oxygénée est nécessaire.

C. F.

Comparaison des méthodes volumétriques de dosage de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone. — MM. DENNIS et C. G. EDGAR (*Journ. of. Amer. Chem. Soc.* 1897, p. 859). — Les auteurs ont étudié, pour le dosage rapide de CO^2, les méthodes de Honigmann, de Bunte, d'Orsat, d'Elliot, de Hempel, et, pour l'oxyde de carbone, d'Orsat, d'Elliot, de Hempel, et sont arrivés aux conclusions suivantes :

Chacune des méthodes précitées donne des résultats exacts à moins de 1 p. 100, et toutes, excepté celle d'Honigmann, à moins

de 0,5 p. 100, pourvu que la quantité de CO_2 présente n'excède pas 30 p. 100. Les résultats les plus exacts ont été fournis par l'appareil de Hempel ; et, lorsque la teneur en CO^2, s'élève à 40 p. 100, c'est la seule méthode dans laquelle l'erreur n'excède pas 0,5 p. 100. Les méthodes les plus rapides sont celles de Hempel et de Honigmann. Dans ces deux derniers procédés, ainsi que dans celui d'Orsat, la solution de potasse caustique peut être employée plusieurs fois, tandis que les méthodes de Bunte et d'Elliot exigent son renouvellement à chaque opération.

Pour le dosage de l'oxyde de carbone, la supériorité de la méthode Hempel au point de vue de la rapidité et de l'exactitude, est très marquée. De très bons résultats sont obtenus à l'aide des appareils Orsat et Elliot, en prolongeant le temps d'absorption.

P. T.

Dosage de l'acide borique à l'état de fluoborate de potassium.— M. THADDEEFF (*Zeits. f. analyt. Chemie.* t. 36, p. 568. — L'auteur recommande l'ancien procédé de Berzélius applicable à l'acide ou au sel potassique et opère de la façon suivante : La substance (contenant environ 1 gr. d'acide) est dissoute dans un peu d'eau additionnée de 2 gr. de potasse pure et d'un excès d'acide fluorhydrique. On évapore au bain-marie et on laisse refroidir. On ajoute 50 cc. d'une solution d'acétate de potasse (D = 1,14) ; on agite et on laisse 1 à 2 heures pour dissoudre le fluorure de potassium formé. On ajoute à la solution 100 cc. d'alcool et on abandonne 12 à 14 heures. Le précipité est recueilli sur un filtre taré, lavé à l'alcool, séché à 100 degrés et, de la quantité de fluoborate obtenu, on calcule l'acide borique.

Dans le cas d'un borate autre que le sel potassique, on le traite par SO^4H^2 et l'alcool méthylique, en faisant arriver les vapeurs dans une capsule de platine contenant une solution de 2 gr. de potasse dans 200 cc. d'eau. — 3 cc. de SO^4H^2 et 50 à 40 cc. d'alcool méthylique, ajoutés en 2 ou 3 fois, suffisent en général. La distillation terminée, on continue comme précédemment. Les résultats sont exacts à 0,2 p. 100 près.

Dosage du soufre dans le fer. — M. W. SCHULTE (*Chem. Zeit.* 1897, 155). — Schulte dose le soufre dans le fer de la façon suivante : La prise d'essai est dissoute dans HCl étendu de 2 fois son volume d'eau ; le gaz dégagé, après avoir été chauffé au rouge par passage à l'intérieur d'un tube de verre peu fusible, est reçu dans une solution de 200 c.c. d'acide acétique et 1000 c.c. d'eau; le précipité de sulfure de cadmium est traité par une solution de sulfate de cuivre renfermant par litre 120 gr. de sulfate de cuivre cristallisé et 120 c.c. de SO^4H^2 concentré. La réaction est la suivante :

1) $CdS + CuSO^4 = CuS + CdSO^4$

2) $Cd\,(C^2H^3O^2)^2 + H^2SO^4 = CdSO^4 + 2\,(C^2H^4O^2)$

Le sulfure de cuivre précipité est filtré, lavé et calciné à la manière ordinaire. C. F.

Préparation de l'hydrogène sulfuré chimiquement pur. — M. MICHLER (*Chem. Zeit.* 1897). — M. Michler recommande de préparer l'acide sulfhydrique pur en décomposant le sulfhydrate calcique par HCl. On fait couler l'acide dans la solution de sulfhydrate au fur et à mesure du besoin : 1 litre de sulfhydrate à 19-20° B° fournit 110 litres de gaz.

Dosage du bicarbonate alcalin mélangé de carbonate. — M. LUNGE (*Zeits. f. angew. Chemie*). — Ce nouveau procédé consiste simplement à chauffer le produit à 260-270 degrés dans un petit tube communiquant avec un appareil gazométrique permettant de mesurer exactement le volume de CO^2. Les résultats ne diffèrent pas de plus de 0,03 p. 100 en plus ou en moins de la moyenne.

Un essai alcalimétrique permet d'obtenir, par différence, la teneur en carbonate neutre.

Analyse de la bauxite. — M. JAMES OTIS-HANDY (*Journ. of. Amer. Chem. Soc.*, 1897, p. 780). — On pèse 1 gr. 5 de bauxite finement pulvérisée et préalablement séchée à 100 degrés. On attaque par 50 cc. d'un mélange acide composé de 100 cc. $Az\,O^3H$ ($D = 1.42$), 300 cc. HCl ($D = 1.20$), 600 cc. SO^4H^2 à 25 p. 100. On fait bouillir jusqu'à production de fumées et on maintient l'ébullition pendant quinze minutes. On refroidit ; on ajoute 100 cc. d'eau ; on agite et on fait bouillir dix minutes. On filtre et on lave dans un vase de 300 cc. On calcine le résidu insoluble (silice, acide titanique, oxyde de fer et alumine) dans un creuset. On pèse, puis on ajoute 3 gouttes SO^4H^2 à 25 p. 100 et 5 cc. d'acide fluorhydrique et on évapore à siccité. On calcine fortement et on pèse. La perte de poids égale la silice. Le résidu du creuset est additionné de 1 gr. de bisulfate de potassium et on le fond. On refroidit et on introduit le creuset dans la dissolution principale. Cette dissolution est complétée à 550. On prélève 510 cc. et on dilue à 300. On ajoute 2 cc. HCl concentré et de l'ammoniaque en léger excès. On fait bouillir cinq minutes ; on laisse reposer ; on filtre et on lave à l'eau chaude. On calcine fortement après dessiccation ; on a : alumine, oxyde de fer et acide titanique.

Dosage de l'acide titanique. — On prélève 100 cc. de la solution ; on ajoute de l'ammoniaque jusqu'à léger précipité, puis SO^4H^2 dilué jusqu'à juste redissolution. Finalement, on ajoute 1 cc. SO^4H^2 à 25 p. 100 et on dilue à 400 cc. Si la bauxite est riche en

fer, on fait passer un courant d'acide sulfureux jusqu'à décoloration et forte odeur d'acide sulfureux ; si la quantité de fer est faible, on emploie une solution de SO^2. On fait bouillir pendant une heure, en ajoutant, s'il le faut, un peu de solution d'acide sulfureux. On filtre l'acide titanique précipité sur un double filtre et on lave bien à l'eau chaude. Si le précipité est jaune (oxyde de fer), on le fond avec 1 gr. de bisulfate de potassium. On dissout dans l'eau et on titre le fer après réduction.

Dosage de l'oxyde de fer. — On prend 50 cc. de la solution ; on réduit par le zinc, après addition de SO^4H^2, et on titre au permanganate de potassium.

Dosage de l'eau et de la matière organique. — On calcine fortement 0 gr. 3 dans un creuset couvert. P. T.

Analyse de l'alumine industrielle. — M. JAMES OTIS HANDY (*Journ. of Amer. Chem. Soc.*, 1897, p. 779). — L'alumine pour la préparation de l'aluminium, provenant de la bauxite ou de la cryolithe, est ordinairement achetée sous la forme hydratée.

ALUMINE HYDRATÉE. — *Dosage de l'eau.* — On calcine 1 gr. dans un creuset couvert, d'abord doucement, puis fortement au chalumeau, pendant quinze minutes.

Cette perte au feu comprend l'eau et l'acide carbonique correspondant au carbonate de sodium. On calcule CO^2 à l'aide du chiffre de soude dosé et on le déduit de la perte par calcination.

Dosage de la silice. — L'alumine hydratée est soluble dans SO^4H^2 à 42° Baumé. La silice reste insoluble.

5 gr. d'alumine hydratée sont traités par 25 cc. de SO^4H^2 à 42° Baumé et on chauffe jusqu'à dissolution de l'alumine On dilue à 100 cc. et on fait bouillir.

On filtre ; on lave ; on calcine et on fond le résidu avec 1 gr. de bisulfate de potassium. On dissout dans l'eau ; on filtre ; on lave et on calcine dans un creuset. On pèse ; puis on traite par SO^4H^2 et acide fluorhydrique ; on évapore ; on calcine et on pèse. La perte de poids donne la silice.

Dosage de la soude. — Ce dosage s'exécute comme celui du sodium dans l'aluminium (1).

ALUMINE CALCINÉE. — L'eau et la soude se dosent comme dans l'alumine hydratée.

Dosage de la silice. — On fond 1 gr. d'alumine finement pulvérisée avec 10 gr. de bisulfate de potassium. La masse doit être limpide. On dissout dans l'eau et on filtre. On calcine le résidu insoluble. On le fond avec 1 gr. de carbonate de sodium. On dissout dans une capsule en ajoutant 25 cc. de SO^4H^2 à 25 p. 100. On

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1897, p. 52.

évapore jusqu'à fumées blanches. On refroidit; on dilue; on fait bouillir; on filtre; on calcine et on pèse. On traite ensuite par SO^4H^2 et acide fluorhydrique et on pèse. La perte égale la silice.

P. T.

Séparation qualitative rapide du fer, de l'alumine, du chrôme, du manganèse, du nickel et du cobalt. — M. A. R. CUSHMAN (*Amer. Chem. Journ.* 1897, p. 606). — La solution est précipitée par le sulfure d'ammonium, après addition de chlorure d'ammonium et d'ammoniaque. On chauffe ensuite le précipité bien lavé avec HCl dilué. La dissolution complète indique l'absence de nickel et de colbalt, mais s'il reste un résidu noir, on additionne d'un peu d'eau régale. On évapore pour chasser l'excès d'acide et de chlore, puis on rend fortement alcalin par l'ammoniaque, après addition de chlorure d'ammonium. On ajoute ensuite un excès de solution de brôme et on laisse en contact pendant quelques minutes, puis on filtre (n° 1).

Le précipité enlevé du filtre est traité par la potasse en excès, et on additionne d'eau de brôme, puis on filtre (n° 2).

Une portion du résidu est dissoute dans HCl et caractérisée, pour le fer, par le sulfocyanure de potassium; une autre portion, pour le manganèse, par fusion avec un mélange de carbonate et d'azotate de sodium. Une portion du filtrat n° 2 est acidifiée par HCl, traitée par un excès de carbonate d'ammonium et amenée à l'ébullition, ce qui permet de constater l'aluminium; une autre portion est essayée, pour le chrôme, par l'acide acétique et l'acétate de plomb.

Au filtrat original (n° 1) on ajoute un grand excès de potasse, puis on filtre après quelques minutes. Un précipité blanc-verdâtre indique le nickel, que l'on confirme par un essai au chalumeau. Le filtrat obtenu dans cette dernière opération est amené à l'ébullition. ce qui précipite le cobalt, que l'on caractérise par la perle de borax, et la solution filtrée obtenue de cette dernière précipitation est essayée pour le zinc en acidifiant par l'acide acétique et saturant d'hydrogène sulfuré.

P. T.

Séparation quantitative de l'arsenic et de l'antimoine. — MM. PILOTY et STOCK, (*Bull. ass. Belge des Chim.*, août-sept. 1897, p 166. d'après *Berichte* 1897). — Les auteurs ont constaté que l'acide sulfhydrique remplace avantageusement les réducteurs proposés pour la séparation de l'arsenic par distillation dans un courant de gaz HCl. Ils distillent la solution mixte dans un ballon traversé par un courant d'HCl et d'acide sulfhydrique mélangés et recueillent les vapeurs dans un matras d'Erlenmeyer contenant de l'eau acidulée et refroidie par la glace.

L'arsenic est ainsi recueilli sous forme de trisulfure mélangé

de soufre. Pour le doser, le précipité est recueilli et transformé en acide arsénique par dissolution dans la potasse, addition de brome en excès, puis d'HCl. La liqueur privée de l'excès de brome par ébullition est chauffée à 70 degrés et traitée pendant trois heures à cette température, puis jusqu'à refroidissement par l'hydrogène sulfuré, ce qui fournit un précipité grenu de pentasulfure. Après repos de 12 heures, on recueille le précipité, on le lave à l'eau, puis à l'alcool et l'éther et on le pèse après dessication à 105 degrés.

L'antimoine est également dosé à l'état de sulfure.

Application de l'eau oxygénée au dosage de l'arsenic, de l'antimoine et du bismuth. — M. VANINO (*Deutsch. Chem. Gesel.* 1897, p. 2001). — L'auteur a remarqué les faits suivants :

1° Si à une solution contenant de l'arsenic, de l'antimoine, du bismuth et de l'or, on ajoute une certaine quantité d'acide hypophosphoreux et que l'on porte à ébullition, tous les métaux sont précipités à l'état métallique, et, si l'on ajoute de l'eau oxygénée, tous les métaux rentrent en solution, sauf l'or.

2° La séparation peut être faite, en présence du mercure, du ruthénium, du palladium, de l'osmium, de l'iridium, du rhodium, car ces métaux ne sont pas précipités par l'acide hypophosphoreux.

Avec une solution contenant de l'arsenic, de l'antimoine, de l'or et du platine, on opère de la manière suivante :

a) On précipite, par l'acide hypophosphoreux, l'arsenic, l'antimoine et l'or, et on sépare le liquide, dans lequel on dose le platine électrolytiquement.

b) On traite le précipité par l'eau oxygénée, qui redissout l'arsenic et l'antimoine, et on sépare l'or resté insoluble.

c) La solution contenant l'arsenic et l'antimoine est chauffée ; l'arsenic se dépose le premier sous forme de flocons bruns, et l'antimoine le second, sous forme de poudre noire, après une plus longue ébullition.

Séparation du néodyme et du praséodyme. — MM. L. M. DENNIS et E. M. CHAMOT, (*Journ. of Amér. Chem. Soc.*, 1897, p. 806). — La solution faiblement concentrée des nitrates des terres rares, ne contenant plus de cérium et riche en lanthane, est additionnée de nitrate d'ammoniaque, dans la proportion de 4 molécules de nitrate pour une molécule d'oxyde R^2O^3 (R ayant un poids atomique supposé égal à 142). On ajoute ensuite une quantité suffisante d'AzO^3H ($D = 1,43$), de manière à avoir une partie d'acide libre pour 4 parties d'eau en volume. On agite le mélange et on évapore à un degré tel que la presque totalité des sels cristallise au bout de 24 à 36 heures. La petite quantité d'eau-mère obtenue est décantée, mise de côté et con-

servée jusqu'à ce que de nouveaux cristaux se soient formés; la nouvelle eau-mère de cette deuxième fraction est décantée et abandonnée à l'évaporation spontanée comme précédemment.

L'importante cristallisation obtenue de la solution originale est dissoute en chauffant doucement, dans une quantité telle d'AzO^3H dilué au quart que les cristaux commencent à se former au bout de 5 à 10 heures. Lorsqu'une assez grande quantité des sels d'oxydes rares s'est séparée, l'eau-mère est décantée et abandonnée à la cristallisation spontanée, comme précédemment. Les cristaux sont dissous, comme ci-dessus, dans AzO^3H dilué au quart. Tous les cristaux et toutes les eaux-mères obtenues sont soumises au même traitement méthodique.

De temps en temps, les cristaux et les eaux-mères, dont le spectre d'absorption est approximativement semblable, et dont la coloration est similaire, sont réunis et servent de point de départ à de nouvelles séries de fractionnements, lesquelles à leur tour seront sélectionnées et réunies ultérieurement.

Le spectre d'absorption des différentes fractions doit être comparé constamment, afin de pouvoir réunir les fractions semblables, car la rapidité de la méthode dépend surtout du jugement de l'opérateur, dans la réunion des différentes fractions des diverses séries.

Le spectre d'absorption peut aisément s'observer, par réflexion de la lumière, à la surface des liquides contenus dans les capsules.

Un simple spectroscope de poche est absolument suffisant pour ce contrôle On devra se souvenir, cependant, dans la comparaison des divers spectres, que le spectre d'un cristal est généralement très différent de celui de sa solution. Il est souvent nécessaire d'enlever les cristaux des capsules, afin de les priver suffisamment de l'eau-mère interposée.

Lorsque l'on arrive aux dernières séries du néodyme, le nitrate double d'ammonium et de lanthane qui a été obtenu dans les premiers fractionnements est ajouté aux diverses fractions avec un peu d'AzO^3H au quart, puis le tout est chauffé doucement, agité et abandonné à la cristallisation lente. La quantité de sel lanthanique ajoutée dépend naturellement du volume de la solution et de la proportion présente des oxydes du didyme. Un des inconvénients de la méthode précédente réside en la facile déliquescence des nitrates doubles de néodyme et d'ammonium et de praséodyme et d'ammonium, lesquels, dans une atmosphère humide, sont extrêmement difficiles à faire cristalliser.

La présence de sel lanthanique est absolument essentielle à une bonne et rapide séparation des deux composants de l'ancien didyme. Ce fait avait été déjà signalé par Auer von Welsbach et Bettendorff.

Dans cette séparation, les terres riches en praséodyme se réunissent dans les premières fractions, pendant que les dernières con-

tiennent surtout le néodyme. La plus grande partie du samarium reste dans la dernière eau-mère.

P. T.

Réactif sensible pour déterminer l'alcalinité des eaux potables. — M. A. CAVALLI (*Il. Selmi*, 1897, p. 65). — La réaction alcaline de l'eau, qui est due aux carbonates alcalins, au carbonate de chaux et de magnésie, est quelquefois si faible qu'on ne peut la percevoir avec les réactifs habituels (tournesol, alizarine, phénolphtaléine). Une solution à 1/100 de rouge de toluylène (chlorhydrate de diméthyl-diamido-toluylphénazine ($C^{15}H^{7}Az^{4}Cl$) est un réactif d'une grande sensibilité. 2 ou 3 gouttes de ce réactif, ajoutées à 50c.c. de l'eau à examiner, donnent une coloration jaune intense, si l'eau est fortement alcaline; si la réaction est faiblement alcaline, la couleur devient jaune orangé, puis rouge pâle. Cette réaction sensible à 1/100 000 de carbonate alcalin, a permis à l'auteur de démontrer que les eaux potables sont toujours alcalines ou acides et jamais neutres. A. D.

Dosage colorimétrique de l'ammoniaque, de l'acide azoteux et du fer dans l'eau. — M. KŒNIG (*Schweizer. Woch. f. chem. und. Pharm.*, 1897, p. 433, d'après *Apotheker Zeit*). — L'auteur se sert du colorimètre de Muenke, de Berlin. On prépare pour chacun des corps à doser, mentionnés ci-dessus, six types colorés. Si l'on ne peut identifier exactement, avec un de ces six types, le liquide à examiner, on étend celui-ci, jusqu'à ce qu'on arrive à l'identité, et on lit le volume d'eau ajouté, ce qui permet, par un calcul très simple, de trouver la quantité de substance cherchée.

Dosage de l'ammoniaque (procédé de Frankland et Armstrong). — On pèse 3 gr. 147 de chlorhydrate d'ammoniaque desséché à 100 degrés et dissous dans 1 litre d'eau. On prend de cette dissolution 50 cc., que l'on étend à 1 litre avec de l'eau très pure; on obtient une solution dont 1 cc. = 0 milligr. 05 d'AzH^3. Cela fait, on prépare comme suit les six concentrations nécessaires :

Coloration —	Quantité de solution à étendre à 100 cc. avec eau distillée —	AzH^3 contenu dans 100 cc. —	Quantité de réactif de Nessler à ajouter avec 1 cc. de soude caustique —
N° 1	1 cc.	0 milligr. 05	1 cc. 0
2	2 —	0 — 10	
3	5 —	0 — 25	
4	10 —	0 — 50	1 — 5
5	15 —	0 — 75	2 — 0
6	20 —	1 — 00	

Pour exécuter la réaction sur une eau, on prend 300 cc. de celle-ci, que l'on place dans un cylindre muni d'un bouchon. On

ajoute de la soude caustique et du carbonate de soude purs en solution et on laisse déposer le précipité formé. On décante alors 100 cc. du liquide et on ajoute le réactif de Nessler en quantité suffisante pour produire la coloration rouge brique. On la compare alors à l'une des teintes types.

Dosage de l'acide azoteux. — On pèse 0 gr. 406 d'azotite d'argent sec. On le dissout dans l'eau chaude, puis on le décompose avec du chlorure de sodium très pur. On laisse refroidir et déposer le chlorure d'argent et on complète le volume à 1 litre ; on prend alors de la solution claire 100 cc., qu'on étend à 1 litre: 1 cc. de cette solution = 0 milligr. 01 d'acide azoteux. Pour obtenir les six tons de l'échelle, on opère comme suit :

Nos	Solution de nitrite étendue à 100 cc. d'eau	Teneur en Az^2O^3 pour 100 cc.	Nos	Quantité à ajouter d'iodure de zinc amidonné	SO^4H^2 au 1/3
—	—	—	—	—	—
1	1,5	0 millig. 015	1	2 cc.	3 cc.
2	2,5	0 — 025	2	2 —	3 —
3	5,0	0 — 050	3	3 —	2 —
4	10,0	0 — 100	4	3 —	1 —
5	15,0	0 — 150	5	3 —	1 —
6	20,0	0 — 200	6	3 —	1 —

Pour doser dans une eau, il suffit de procéder de la manière indiquée plus haut.

Dosage du fer. — Celui-ci peut se faire soit avec le ferrocyanure de potassium, soit avec le rhodanate d'ammoniaque. L'auteur a choisi ce dernier procédé, à cause de la coloration qui est ainsi différente de celle produite par l'acide azoteux sur l'amidon ioduré.

Comme sel de fer, il prend l'alun de fer sec.

$$Fe^2(SO^4)^3, K^2SO^4 + 24\ H^2O.$$

La solution est obtenue en dissolvant 0 gr. 898 de sel dans 1 litre d'eau, 1 cc. = 0 milligr. 1 de fer. Voici les quantités à employer pour les six types :

Nos	Alun de fer à étendre à 100 cc.	Contenu dans 100 cc. — Fer	Contenu dans 100 cc. — Fe O	Fe^2O^3	Quantité de rhodanate d'ammoniaque
—	—	—	—	—	—
1	1 cc.	0 milligr. 10	0.129	0,143	2 3 cc. de solution au dixième et 1 cc. de HCl concentré
2	2 —	0 — 20	0,258	0,285	
3	4 —	0 — 40	0,514	0,571	
4	6 —	0 — 60	0,771	0,857	
5	9 —	0 — 90	1,157	1,286	
6	15 —	1 — 50	1,928	2,143	

Pour opérer sur une eau, on en prend 200 cc., que l'on chauffe au bain-marie dans un ballon avec 9,5 d'H Cl et un ou deux grains de chlorate de potasse pur pour oxyder le fer. Puis on



étend au volume primitif et on prend 100 cc. de liquide auxquels on ajoute le rhodanate d'ammoniaque.

S'il y a trop de fer, il n'y a qu'à diluer l'eau. Dans le cas contraire, il faut la concentrer. Ces trois déterminations sont très pratiques à exécuter et donnent de bons résultats.

Dosage de l'ammoniaque totale dans les eaux des fabriques de gaz d'éclairage. — MM. DONATH et POLLAK (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1897. p. 555). — Les auteurs démontrent que le procédé gazométrique, basé sur l'action de l'hypobromite de soude et la mesure de l'azote produit, doit être rejeté, car il fournit toujours un résultat trop élevé, l'hypobromite produisant du gaz en réagissant sur le sulfocyanate dont la présence est toujours notable dans les eaux ammoniacales. Le procédé par distillation en présence d'une base forte et dosage alcalimétrique de l'ammoniaque dégagé donne des résultats exacts.

Dosage de l'acide chlorhydrique dans le suc gastrique. — M. SJOGVIST (*Münch. Med. Wochenschrift*, 1897, p. 992). — L'auteur a publié, en 1888, puis en 1891, une méthode de dosage de HCl dans le suc gastrique, qui a l'inconvénient d'avoir une réaction finale difficile à constater. Sa nouvelle communication a pour but de transformer cette méthode de la manière suivante :

Le contenu de l'estomac, saturé par du carbonate de baryte, est évaporé à sec (sans filtration préalable) et calciné. Les cendres sont épuisées par l'eau bouillante, la solution additionnée d'acétate d'ammoniaque et d'acide acétique, portée à l'ébullition et précipitée par le chromate d'ammoniaque ; le précipité est filtré et lavé, puis dissous dans HCl et additionné d'une solution d'iodure de potassium rendue acide par HCl. L'iode mis en liberté est alors titré par l'hyposulfite de soude, en employant comme indicateur l'empois d'amidon.

Cette méthode permet la détermination de HCl total (acide libre et acide combiné aux substances albuminoïdes).

C. F.

Recherche de l'iode dans les préparations d'organes. — M. le D[r] SEYDA (*Apoth. Zeit*, 1897, p. 644). — Le produit à examiner est mélangé à 40 gr. de soude caustique et chauffé dans un creuset de nickel, jusqu'à ce que la masse soit devenue gris-blanc. On la place dans un vase de Berlin contenant 400 gr. d'eau et on filtre sous pression. Le filtrat chaud est traité par CO^2, jusqu'à ce qu'une partie du liquide, traitée par du chlorure de baryum en excès, donne, par filtration, une liqueur neutre. On la laisse refroidir et on l'additionne de son volume d'alcool à 92 p. 100. On filtre et le précipité qui reste sur le filtre est épuisé trois fois par l'alcool à 50°. Le filtrat est évaporé dans une capsule

de platine, et le résidu, chauffé légèrement, est redissous dans l'eau. On ajoute au liquide 5 cc. d'une solution très étendue de nitrite de potasse. On ajoute du chloroforme et SO^4H^2 ; quand le chloroforme s'est séparé, on le filtre et on le compare avec du chloroforme pur.

Application de la méthode de Hinsberg pour la séparation des amines primaires, secondaires et tertiaires. — M. W. SOLONINA (*Journ. Soc. physico-chimique russe*, 1897, p. 105). — M. Hinsberg sépare les différentes amines primaires, secondaires et tertiaires au moyen du chlorosulfophényle ($C^6H^5SO^2Cl$) en présence de potasse caustique. Dans ces conditions, les amines tertiaires restent libres, les amines primaires et secondaires entrent en réaction, pour donner des produits mono et bisubstitués de la forme :

$C^6H^5SO^2AzHR$ et $C^6H^5SO^2AzRR'$.

Les premiers sont solubles dans les alcalis caustiques, les seconds insolubles.

En faisant donc agir, sur le mélange des amines, en présence d'un excès de potasse caustique, une quantité de chlorosulfophényle égale à une fois et demie la quantité théorique et en extrayant par l'éther, on obtient, en solution éthérée, les amines tertiaires libres et les amines secondaires combinées. En traitant la solution éthérée par HCl sec, les amines tertiaires se déposent sous forme de sel,et les secondaires restent en dissolution. Quant aux amines primaires, on les extrait de la solution alcaline en traitant cette dernière par un excès de HCl. Il est facile ensuite de régénérer les amines en chauffant en tube scellé à 160-180 degrés, en présence de HCl concentré. M. Solonina, en reprenant l'étude de l'action du chlorosulfophényle sur certaines amines aromatiques, démontre que le procédé de Hinsberg ne saurait être complètement généralisé et que, dans bien des cas, on trouve, après la séparation, dans les amines secondaires, une partie des amines primaires, qu'il est très facile de séparer complètement.

Il démontre, en outre, qu'il ne faut pas préjuger de la présence d'amines secondaires, par suite de la formation d'un composé insoluble dans la potasse caustique, car, dans la réaction indiquée, il peut se produire, aux dépens des amines primaires, des composés insolubles dans les alcalis caustiques. F. S.

Dosage de l'acide cynurénique. — M. A. CAPALDI. — (*Zeits. Phys. Chim.* t. 23, p. 92). — D'après l'auteur, la méthode de dosage de Schnuedeberg-Schultzen ne donne que 94-95 p. 100 de l'acide et celle de Jaffé 95,4-107 p. 100, l'acide pesé étant fortement coloré. La méthode suivante, qu'il propose, donne un acide blanc et pur. L'urine est additionnée de 50 p. 100 d'une

solution de chlorure de baryum à 10 p. 100 et 5 p. 100 d'ammoniaque. Le filtrat, évaporé jusqu'au tiers du volume d'urine employé, est traité par 4 p.100 d'HCl concentré. On filtre après 16 à 24 heures, on lave le précipité avec HCl à 1 p. 100 et on le met dans un vase de bohême pour le dissoudre dans l'ammoniaque. Cette solution est chauffée au bain-marie, pour chasser l'alcali libre, on filtre et on ajoute 4 p. 100 d'HCl concentré. Le précipité blanc formé est recueilli sur filtre taré, lavé à HCl à 1 p. 100, puis à l'eau, séché à 100 degrés et pesé.

Une nouvelle réaction de la santonine. — M. A. JAWOROWSKY (*Pharmaceutische Zeits. f. Russland*, 1897, p. 559). — On dissout 0g.01 à 0g.02 de santonine dans 2 c.c. de SO^4H^2 concentré en chauffant légèrement et on ajoute ensuite goutte à goutte une quantité égale de solution de sulfate de cérium à 1 p. 100, acidifiée par SO^4H^2. La coloration jaune-paille de la solution de santonine passe au rouge-cerise. Si l'on ajoute 8 c.c. d'eau il se forme un fin précipité violet.

C. F.

Identification de la quinidine. — M. VREVEN (*Annales de pharm. de Louvain*, octobre 1897, p. 466). — Le réactif de Marmé (iodure de cadmium et de potassium) peut, suivant l'auteur, servir à identifier la quinidine. Si l'on dissout un peu de quinidine dans environ 5 gr. d'eau, légèrement acidulée par SO^4H^2, qu'on ajoute une quantité suffisante de réactif de Marmé et qu'on agite un instant, on obtient un précipité floconneux qui, au bout de quelques minutes, présente au microscope une agglomération de cristaux en fines aiguilles réunies en touffes. Au bout d'un certain temps, apparaissent, mêlés à ces cristaux en aiguilles, d'autres cristaux larges, qui vont s'accentuant en nombre et en grandeur. Dans les mêmes conditions, la quinine, la cinchonine, la cinchonidine, donnent des cristaux d'un tout autre aspect au microscope.

Malheureusement, quand, au lieu d'opérer sur de la quinidine pure, on opère sur un mélange d'alcaloïdes, la caractérisation de la quinidine est très difficile.

X. R.

Analyse de l'essence de citron. — MM. SOLDAINI et BERTÉ (*Boll. Chim. Farm.*, 1897). — Les auteurs montrent que, par leur méthode, on peut toujours déceler une falsification, bien que, dans certains cas, il soit difficile d'en déterminer l'importance. Ils conseillent donc, pour la détermination de la valeur marchande d'une essence de citron, d'effectuer une distillation fractionnée et de déterminer le pouvoir rotatoire de chaque portion. L'estima-

tion du citral ne sera nécessaire que si l'essence doit servir à la préparation de ce dernier ou si l'on désire avoir une essence à parfum violent.

Dosage des essences dans les eaux distillées aromatiques.— MM. BECKURTS et FRERICHS (*Apoth. Zeit.*, 1897, p. 563). — Dans la méthode Ranwez, 200 gr. d'eau distillée sont additionnés de 60 gr. de chlorure de sodium et épuisés 3 fois par 40 cc. d'éther. Les solutions éthérées sont desséchées par du chlorure de calcium et versées dans un flacon Erlenmeyer contenant 5 cc. d'huile d'olive pure préalablement pesée. On distille lentement l'éther et on porte à l'étuve à 35-40 degrés. Quand on observe une perte constante en poids, on s'arrête et on prend la pesée origine de la perte constante ; par différence on a la quantité d'essence de 200 cc. d'eau. Les auteurs modifient cette méthode comme il suit :

La solution étherée est placée dans un flacon taré fermé et communiquant d'un côté à une pompe à eau et de l'autre à un tube dessiccateur à chlorure de calcium et potasse caustique, le flacon ne reposant pas sur la table. Un courant d'air sec traversant le flacon, l'éther est rapidement évaporé, bien qu'à très basse température, la fin de l'évaporation est indiquée par la disparition du givre dont se recouvre le flacon. La perte d'essence n'est pas à redouter.

Echauffement sulfurique appliqué à l'examen des huiles essentielles. — M. DUYK (*Journ. de pharm. d'Anvers*, novembre 1897, p. 422).— L'auteur a cherché à caractériser les essences par l'élévation de température qu'elles subissent par agitation avec SO^4H^2. Il a évité l'action énergique, tumultueuse et parfois dangereuse de l'acide sur les essences en les délayant préalablement dans un liquide n'ayant pas d'affinité pour SO^4H^2 concentré. A cet effet, il détermine rapidement et facilement le degré d'échauffement sulfurique en faisant réagir l'acide sur 1 cc. d'essence, dissoute dans 4 cc. d'huile de vaseline. Les résultats obtenus sur un grand nombre d'essences et de leurs composants sont consignés dans les tableaux terminant le travail ; ces indications peuvent rendre des services dans l'examen des essences.

Dosage du lactose dans le lait. — M. A. ORTMANN (*Zeits. f. Wahrungsmittel-untersuchung*, 1897, p. 265). — D'après l'auteur, l'acide trichloracétique précipite complètement toutes les matières albuminoïdes du lait, de sorte que, dans le filtratum clair, on peut doser le lactose par le polarimètre, l'acide trichloracétique ne déviant pas le plan de la lumière polarisée.

Voici comment on opère : à 50 c.c. de lait on ajoute 5 c.c. d'une solution de trois parties d'acide trichloracétique dans une

partie d'eau (en poids). On agite à différentes reprises pendant une demi-heure ; puis on filtre dans le tube du polarimètre et on examine comme à l'ordinaire. En raison de la dilution causée par l'addition d'acide, on doit augmenter le résultat de 1/10. Les résultats ont été satisfaisants en opérant comparativement par cette méthode et par dosage à la liqueur de Fehling. C. F.

Relation entre la quantité de caféine et la qualité du thé. — M. GRAF (*Forsch. Berichte*, 1897, p. 88). — D'après Kellner, la quantité de caféine contenue dans les feuilles du *thea-sinensis* diminue à mesure que la plante croît. L'auteur pense que la teneur en caféine peut donner une indication de la qualité. Il a examiné deux variétés de thé et a dosé la caféine en faisant un extrait aqueux, précipitant le tannin par l'acétate de plomb, filtrant, enlevant l'excès de plomb, concentrant après addition d'acétate de soude et épuisant par le chloroforme après nouvelle filtration. Il a obtenu les résultats suivants :

	Caféine p. 100	Prix en marcs
Souchong	2.96	1.30
id.	3.10	1.80
id.	3.53	3.15
Congo	2.82	1.80
id.	3.70	2.40
id.	4.09	3.10

La teneur en caféine augmente donc avec la qualité et la valeur commerciale.

Indice d'iode des cires d'abeilles. — M. GLODE GUYER (*Pharmaceutical Journal*, 1897). — D'après les expériences de l'auteur, l'indice d'iode des cires jaunes d'abeilles absolument pures doit être compris entre 8 et 9, et non pas entre 9,6 et 10.

La détermination de cet indice permet de constater des falsifications.

L'addition de paraffine abaisse l'indice d'iode de la façon suivante :

		Indice d'iode
Cire jaune pure		8,75
—	+ 5 0/0 paraffine	7,7
—	+ 10 0/0 —	7,3
—	+ 20 0/0 —	6,5

Le suif et la résine augmentent fortement cet indice, mais la cire du Japon et de Carnauba ne peuvent être reconnues par ce moyen.

L'indice d'iode ne peut servir dans l'analyse de la cire blanche que pour la recherche des matières à indice d'iode élevé, car, par le blanchiment, les corps susceptibles d'absorber l'iode sont éliminés ou métamorphosés.

Analyse des matières tannantes. — M. WILEY (*Methods of Analysis, Depart. of. Agricult.*, 1896, p. 78). — Les écorces, bois, feuilles ou autres matières tannantes sont finement pulvérisées.

Essai de la poudre de peau. — On agite 10 gr. de la poudre avec 200 cc. d'eau pendant cinq minutes; on filtre à travers une mousseline ou une toile; on comprime à la main; on recueille la poudre et on répète deux fois l'opération avec la même quantité d'eau. On filtre le dernier liquide sur un papier-filtre, jusqu'à obtention d'un liquide parfaitement limpide. On évapore 100 cc. du filtrat final dans une capsule de platine tarée. On sèche à 100 degrés jusqu'à poids constant. Si le résidu s'élève à plus de 10 milligr., l'échantillon est à rejeter,

La poudre de peau doit être conservée dans un lieu sec et essayée tous les mois.

Humidité. — On sèche 2 gr. dans une capsule à fond plat, à la température de l'eau bouillante, jusqu'à poids constant.

Matières tannantes. — On pèse une quantité de matière tannante telle qu'on ait, dans 100 cc. de solution filtrée, environ 1 gr. de produits solides desséchés. Dans le cas des écorces, bois, feuilles et produits semblables, on passe dans un flacon de 500 cc. On remplit avec de l'eau à environ 80 degrés de température et on maintient au bain-marie à cette température pendant une nuit. On refroidit; on complète; on agite et on filtre. Dans le cas d'extrait, on complète presque avec de l'eau à 80 degrés dans un flacon de 500 cc. On refroidit et on complète.

Dosage de l'extrait sec. — On agite la solution et on prélève immédiatement 100 cc. ; on évapore dans une capsule tarée et on sèche à poids constant à la température de 100 degrés.

Dosage des matières solubles. — On filtre le reste de la solution ; on ajoute un peu de kaolin si cela est nécessaire. On prélève 100 cc., qu'on évapore à 100 degrés.

Dosage du tannin. — On prend 10 gr. de la poudre de peau, qu'on tamise à travers une mousseline, et on la presse dans un appareil convenable. On pèse la poudre humide et on détermine l'humidité résiduelle sur environ 3 gr., qu'on sèche jusqu'à poids constant à 60 degrés. On divise le reste de la poudre en trois portions ; on agite 150 cc. de la solution filtrée, obtenue comme dans le dosage des matières solubles, avec une partie de poudre de peau humide, pendant cinq minutes, et on passe au travers d'une mousseline. Au liquide filtré, on ajoute la seconde portion de la poudre, et on agite encore pendant cinq minutes. On filtre comme précédemment, et on ajoute la troisième portion, en agitant huit minutes. On filtre sur du papier, en repassant le liquide jusqu'à obtention d'un liquide clair.

On évapore 100 cc. du liquide clair, et on dessèche le résidu à poids constant à 100 degrés.

La différence entre les matières solubles dosées précédemment et le dernier résidu est la quantité de tannin absorbée par la poudre de peau.

On corrige pour la quantité d'eau retenue dans la poudre de peau P. T.

Falsification du sumac. — M. MATTEO SPICA, (*Journ. of. Chem. Soc.* 1897, p. 349). — Le sumac sicilien, spécialement quand il est exporté sous forme de poudre, est souvent très falsifié avec les feuilles de tamarin (*Tamarix africana*) ou de mastic (*Pistacia lentiscus*). L'auteur donne différentes méthodes pour déceler ces fraudes. L'une consiste à déterminer l'azote par la méthode Kjeldahl ; les feuilles de sumac en contiennent 0,9127 p. 100 (0,87 à 0,98), celles du tamarin 1,7690 (1,48 à 1,99) et celles du pistachier lentisque 1,6345 (1,47 à 2,01).

La composition des cendres des feuilles de ces différentes plantes peut aussi servir de critérium de la pureté des feuilles de sumac et se trouve indiquée dans le tableau suivant :

	Sumac	Tamarix africana	Pistacia lentiscus
	—	—	—
Cendres	6,60	12,40	5,40
	Composition des cendres		
Silice et insoluble . . .	24,05	37,10	6,20
Chaux	29,95	20,14	25,30
Acide sulfurique	4,67	8,53	5,22
Magnésie	6,25	9,37	5,76
Oxyde de fer et alumine .	7,15	7,40	7,41
Acide carbonique . . .	12,60	1,13	13,75
Acide phosphorique . .	3,34	1,11	4.02
Chlore	3,10	4,40	5,32
Potasse.	6,30	7.95	14,60
Soude	2,00	2,63	12.17

Une autre méthode, pour déceler les fraudes, consiste à doser le tannin par la méthode Lowenthal. Le tannin est précipité de l'extrait de sumac, sous forme de tannate de cuivre, par une solution ammoniacale de cuivre. Si le sumac est pur, ce précipité est entièrement soluble dans SO^4H^2 dilué ; s'il est adultéré par du tamarin, il reste un précipité brun rouge non dissous, ou blanchâtre s'il s'y trouve du pistachier.

L'auteur indique aussi une méthode colorimétrique, basée sur la comparaison de la couleur de l'extrait de sumac avec une solution type contenant 0,150 gr. de safranine par litre.

Mode opératoire. — On fait bouillir 5 gr. de sumac dans 500 cc. d'eau pendant une demi-heure, on refroidit, on complète à 500 cc. et on filtre. On prélève 25 cc. ; on ajoute 5 cc. d'une solution d'acétate basique de plomb (D = 1,184) contenant environ 250 gr. de ce sel par litre et 15 cc. de solution de potasse (D = 1,155) conte-

nant 180 gr. de potasse par litre. On évapore la solution à 15 cc. Lorsqu'elle reste rouge brun et presque claire, le sumac est pur. Si la solution est jaune et contient une quantité considérable de précipité, il est falsifié. Les 15 cc. de solution sont dilués à 250 cc., filtrés et examinés au colorimètre Duboscq. La teinte doit être la même que celle de la solution type de safranine.

P. T.

Recherche de l'acide salicylique dans les sucs et sirops de fruits. — M. HEFELMANN (*Zeits. f. offentl. Chemie*, 1897, III, p. 171). — L'auteur recherche l'acide salicylique de la façon suivante : On neutralise 100 cc. du produit et on distille en recueillant 75 cc. Le résidu est additionné de quelques fragments de pierre ponce et de 2 cc SO^4H^2 au quart ou d'acide phosphorique à 30 p. 100 ; on recueille par distillation, 10 cc., qui donnent la réaction du perchlorure de fer, même pour une teneur de 0 millig. 5 d'acide salicylique par 100 cc. Dans les cas douteux, on ajoute au résidu 10 cc. d'eau et on distille ensuite à plusieurs reprises ; les liquides distillés sont réunis et épuisés par l'éther à la méthode ordinaire. Il arrive parfois que le liquide distillé donne très faiblement la réaction avec le chlorure ferrique ; celle-ci est due à une substance qui se sépare des framboises sous forme d'une huile jaunâtre ; mais il n'en existe que des traces dans les fruits (0 g., 001 par k°).

Détermination iodométrique du sucre. — M. ROMYN (*Zeits. f. analyt. Chemie.* t. 36, p. 349-359). — La méthode repose sur ce fait qu'une solution alcaline d'iode dans l'iodure de potassium oxyde peu à peu les aldoses et reste sans action sur les cetoses. L'auteur emploie une solution contenant, dans 25 cc., 1 gr. de borax et autant d'iode qu'il est nécessaire pour décolorer 30 à 33 cc. d'hyposulfite N/10. On verse cette liqueur dans la solution étendue du sucre (0,15 de sucre dans 50 cc. d'eau environ), on ajoute 1 gr. 5 d'HCl et on chauffe à l'étuve à 25 degrés pendant 17 à 20 heures. On titre ensuite l'iode restant.

Nouvelle méthode de dosage volumétrique du sucre. — M. E. RIEGLER (*Pharmaceutische Centralhalle*, 1897, p. 619). — *Principe de la méthode :* La liqueur de Fehling est entièrement réduite par le chlorhydrate de phénylhydrazine en dégageant une quantité équivalente d'azote. Le sous-oxyde de cuivre précipité est sans action réductrice sur le chlorhydrate de phénylhydrazine. Donc, si l'on traite une certaine quantité de liqueur de Fehling par le chlorhydrate de phénylhydrazine, qu'on note le volume d'azote dégagé, puis qu'on réduise partiellement un même volume de Fehling par une quantité connue d'urine sucrée

et qu'on fasse alors agir le chlorhydrate de phénylhydrazine, on obtiendra un volume d'azote moindre. La différence entre les deux volumes d'azote dégagés, avant et après traitement par l'urine, fournira la base du calcul de la quantité de sucre.

Mode opératoire. — L'appareil qu'on emploie est un uréomètre ordinaire. On opère sur 1 c.c. d'urine et 5 c.c. de sulfate de cuivre, auxquels on ajoute 5 c.c. de solution alcaline de sel de Seignette. (La densité de l'urine ne doit pas dépasser 1,030. Dans le cas contraire on la dilue de moitié, ou même au tiers).

La solution de phénylhydrazine se prépare en dissolvant 10 gr. de chlorhydrate de cette base chimiquement pure dans 10 c.c. d'eau chaude. Cette solution se conserve très longtemps.

La solution de sulfate de cuivre contient 34 gr. 64 de ce sel pur par demi-litre.

Enfin, la solution alcaline de sel de Seignette renferme 175 gr. de ce sel et 125 gr. potasse caustique par demi-litre.

C. F.

Emploi du sulfate de cuivre ammoniacal pour l'essai des farines.— Service de surveillance des aliments en Belgique, d'après *Journ. de Pharm. et de Chimie* du 1er novembre 1897, p. 405). — On prend 6 tubes à essai de même diamètre ; dans chacun d'eux, on place une quantité égale des farines à examiner. On remplit ensuite les tubes jusqu'à 2 ou 3 cent. du bord avec une solution ammoniacale de sulfate de cuivre à 0,5 p. 100, et l'on agite fortement les tubes. On observe, dans ces conditions, des colorations différentes suivant les farines, et on peut caractériser des mélanges. C'est ainsi que, si l'on prend 5 types constitués par :

1. De la farine de sarrasin pure.
2. — — — renfermant 25 p. 100 de riz
3. — — — — 50 — —
4. — — — — 75 — —
5. De la farine de riz pure

on peut, par comparaison, déterminer dans une farine de sarrasin à examiner, la proportion de riz.

Ce procédé peut être utilisé pour les mélanges d'autres farines et notamment les farines de froment et de seigle.

Recherche de la viande de cheval. — M. W. NIEBEL (*Zeit. Fleich und Milchygiene*, 1897, p. 184). — La viande de cheval diffère de la viande de bœuf, de veau, de porc et de mouton en ce qu'elle contient une plus grande quantité de glycogène et de dextrose.

Dosage du glycogène. — 50 gr. de viande sont mis à digérer au bain-marie pendant six à huit heures avec 200 cc. d'une solution

de potasse caustique (1 gr. 5 à 2 gr. KOH) et le dosage est fait par la méthode de Brücke et Külz (*Zeit. f. analyt. chem.*, 1872, p. 299), ou si l'amidon et la dextrine sont présents, par celle de Landwehr.

Dosage du dextrose. — 100 gr. de viande, finement hachée, sont extraits pendant deux minutes avec 500 cc. d'eau bouillante, et l'extrait décoloré est évaporé à 100 cc. et titré à la liqueur de Fehling Si les deux corps sont calculés en dextrose (162 parties de glycogène = 180 parties de dextrose), on obtient 3,8 à 6,0 p. 100 pour la viande de cheval, tandis que la limite extrême, pour les autres viandes, est de 1 p. 100, calculée pour la viande sèche et ne contenant pas de matière grasse. La présence de foie, ou la viande de très jeunes veaux, élève la limite normale.

P. T.

BIBLIOGRAPHIE

Les constantes physico-chimiques, par D. Sidersky (1 vol. de l'Encyclopédie Léauté, chez Gauthier-Villars et Masson éditeurs). Prix : 2 fr. 50. — Dans les recherches analytiques, le chimiste a souvent recours aux propriétés physiques pour différencier des corps voisins ou ayant la même composition. Il faut donc connaitre, d'une part, les constantes relatives aux substances pures, et, d'autre part, les méthodes exactes et rapides pour effectuer ces essais délicats. Tel est le but que l'auteur s'est proposé en écrivant ce volume, dans lequel il a exposé avec clarté, mais sommairement, les méthodes d'expérimentation les plus convenables et les plus pratiques, et dont quelques-unes sont inédites. Il a réuni dans 37 tableaux les données numériques des diverses constantes relatives à un grand nombre de substances usuelles, en les puisant aux meilleures sources et en indiquant toujours les noms des auteurs.

Ce livre est divisé en six chapitres dont chacun est consacré à l'une des constantes suivantes : *Densité*, *Changement d'état physique*, *Viscosité et Capillarité*, *Réfraction*, *Calorimétrie et Dilatation*, *et Photométrie*. Les tableaux numériques sont placés à la fin de chaque chapitre, mais on trouve, disséminées dans le texte, certaines tables se rapportant aux procédés de détermination.

Malgré le caractère essentiellement pratique de ce livre, l'auteur n'a point négligé le côté scientifique, estimant que l'étude des constantes physiques ne peut pas être séparée des recherches théoriques. Il a, par conséquent, décrit les méthodes modernes employées pour la détermination du poids moléculaire des composés chimiques ; celles basées sur la densité des vapeurs (Hofmann et Victor Meyer), sur l'abaissement du point de congélation et sur l'élévation du point d'ébullition (Van t'Hoff et Beckmann) et sur le frottement interne des liquides (Ramsay et Shields). On y trouve, en outre, quelques renseignements intéressants sur les relations existant entre les propriétés physiques et la constitution chimique des composés organiques.

Le chapitre relatif aux indices de réfraction est particulièrement intéressant par l'exposé théorique, la description des principaux instruments employés et les nombreux tableaux numériques indiquant l'indice de réfraction d'un nombre considérable de substances, observées à la lumière sodique et à la température normale de 20 degrés. Le chapitre de la densité occupe, naturellement, la première place du volume et chacun des autres chapitres est proportionné à son importance.

Analyse et essai des matières agricoles, par A. Vivier, directeur de la Station agronomique de Seine-et-Marne (1 vol. in-16 de 470 p. avec 88 fig., chez J.-B. Baillère, éditeur). Prix du vol. cartonné à l'anglaise : 5 fr. — L'auteur a réuni dans ce volume les méthodes qui s'appliquent à l'étude des matières agricoles et il a fait choix, pour les décrire, des méthodes qui lui ont paru les plus précises et d'une application facile.

Dans la première partie, il indique les *méthodes générales de séparation et de dosage des éléments les plus importants*, qu'on a le plus souvent à doser *dans les engrais, dans les sols et dans les plantes.*

La deuxième partie est consacrée à l'*analyse des engrais* et des *amendements*. A propos des *engrais commerciaux*, l'auteur étudie les exigences des plantes, les engrais azotés, phosphatés, potassiques, ainsi que les conditions de leur emploi dans les différents sols et pour les différentes cultures. La troisième partie comprend l'*analyse du sol* et celle des *roches*. A la suite des méthodes d'analyse des terres préconisées par le Comité consultatif des stations agronomiques, M. Vivier indique les principes essentiels de l'interprétation des résultats des analyses de terres en vue du choix des engrais et des amendements convenables. La quatrième partie est relative à l'*analyse des eaux*.

Pour l'analyse des matières végétales et animales, M. Vivier a réuni dans la cinquième partie les méthodes générales applicables à ces matières : *dosage de l'eau, dosage et analyse des cendres, dosage des sucres*, de l'*amidon*, de la *cellulose*, du *tannin*, etc.

Dans la sixième partie, il indique l'*application de ces méthodes aux cas particuliers, fourrages, matières premières végétales des industries agricoles, produits et sous-produits de ces industries, produits animaux.*

M. Vivier a mis à contribution les travaux de MM. Grandeau, Muntz, Schlœsing, Berthelot, Aimé Girard, Joulie, Lindet, Fleurent, Garola, Aubin, Lasne, etc. Cet ouvrage, fruit de vingt années de pratique à la tête de la station agronomique de Seine-et-Marne, contribuera à répandre la connaissance si utile des méthodes d'analyse chimique appliquée à l'agriculture.

Annuaire du Bureau des Longitudes pour 1898 (Gauthier-Villars, éditeur). Prix : 1 fr. 50. — Nous signalons notamment dans cet annuaire les tableaux relatifs à la thermochimie (p. 613 à 660), qui ont été mis au courant des recherches récentes par M. Berthelot.

Les notices qui figurent dans cet annuaire sont les suivantes :

Sur quelques progrès récemment accomplis à l'aide de la photographie dans l'étude de la surface lunaire, par MM. Lœwy et Puiseux.

Sur la stabilité du système solaire, par M. Poincaré.

Sur l'œuvre scientifique de H. Fizeau, par M. Cornu.

Sur les travaux exécutés en 1897 à l'observatoire du Mont-Blanc, par M. Janssen.

Discours prononcés au cinquantenaire académique de M. Faye, par MM. Janssen et Lœwy.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Compte rendu du deuxième Congrès international de chimie appliquée.— M. Dupont, secrétaire général du deuxième Congrès international de chimie appliquée qui a eu lieu à Paris en 1896, nous prie d'informer nos lecteurs que l'impression du compte rendu de ce Congrès est terminée. Ce compte rendu comprend cinq volumes qui sont à la disposition de toutes les personnes ayant souscrit au Congrès.

Le tirage de ce compte rendu permet d'en mettre en vente un certain nombre d'exemplaires. Le prix des cinq volumes est fixé à 22 fr. 50. Chaque volume peut être acheté séparément au prix de 7 fr. 50 pour chacun des quatre premiers volumes et de 5 francs pour le cinquième volume.

S'adresser à M. Fr. Dupont, 156, boulevard Magenta, Paris.

Liste des brevets d'invention relatifs à la chimie, demandés en France, du 21 mai 1897 au 20 juillet 1897 (1).

267.621. — 5 juin 1897. — **Feld.** — Procédé et appareil de production de l'oxyde de baryum et de l'hydrate de baryte au moyen du carbonate de baryte.

267.652. — 8 juin 1897. — **Chavannes.** — Perfectionnements apportés aux procédés électrolytiques.

267.841. — 14 juin 1897. — **Société dite « Anilinoel-Fabrik » A. Wülfing.** — Procédé pour obtenir des sels d'ammonium de la caséine par l'action des carbonates d'ammonium ou un mélange de ces sels sur la caséine.

267.925. — 16 juin 1897. — **Société C. F. Bœhringer et Soehne.** — Procédé de préparation des acides uriques alcoylés.

267.974. — 22 juin 1897. — **Bert.** — Four électrique sans électrode destiné à la fabrication du carbure de calcium et tous autres carbures métalliques.

268.607. — 8 juillet 1897. — **Société chimique des usines du Rhône.** — Préparation de dérivés chlorés du toluol au moyen des toluol-sulfochlorures.

268.902. — 20 juillet 1897. — **Cohen.** — Perfectionnement de la fabrication d'aldéhydes aromatiques.

(1) Communication de MM. Marillier et Robelet, Office international pour l'obtention des brevets d'invention en France et à l'étranger, 42, boulevard Bonne-Nouvelle, Paris.

Le Gérant : C. CRINON.

Laval. — Imprimerie Parisienne L. BARNÉOUD et Cie, 8, rue Ricordaine.

TRAVAUX ORIGINAUX

Variations de la potasse dans certains vins français. Dosage simultané de cet élément et de l'acide tartrique total par la méthode d'évaporation à froid.

Par M. L. Magnier de la Source.

Si un chimiste s'était permis, il y a quinze ou vingt ans, de prédire qu'un jour viendrait où des milliers d'hectolitres de vins récoltés dans les départements de l'Aude, de l'Hérault, des Bouches-du-Rhône, renfermeraient une quantité d'acide tartrique supérieure à celle qui suffirait à former du tartre en s'unissant à la totalité de la potasse, on l'eût à coup sûr envoyé à l'école pour y compléter son éducation œnologique.

Tous nos vins rouges, lui aurait-on dit, contiennent des réserves de potasse que l'acide tartrique ne saurait épuiser. Ces réserves sont tellement importantes, que le moût, au cours de la fermentation, n'en enlève au raisin qu'une bien faible partie, et que nos plus petits vins peuvent arriver, par la pratique du plâtrage, à renfermer jusqu'à cinq et six grammes par litre de sulfate de potassium neutre, c'est-à-dire une proportion de potasse capable de produire de dix à douze grammes de tartre au minimum !

Il y a vingt ans, ce langage n'eut pas été déplacé, mais soutenir une pareille thèse aujourd'hui serait aller au devant de nombreux démentis. Force est bien de le reconnaître : pour beaucoup de nos vins, les réserves de potasse sont épuisées, et c'est l'acide tartrique qui devient l'élément prédominant.

Voici un Aramon de plaine, dans lequel nous dosons séparément la potasse et l'acide tartrique. La potasse ne peut réussir à former plus de *quatre grammes* de tartre par litre, tandis que l'acide tartrique total en produit *cinq grammes quatre-vingt-dix-huit centigrammes*. Les réserves sont-elles demeurées dans les pellicules, dans les râfles, dans les pépins ? Pour le savoir, nous faisons plâtrer avec du sulfate de chaux pur, employé en grand excès, une partie de la récolte. Ce plâtrage, qui, autrefois, nous eût donné un vin contenant au moins cinq grammes de sulfate de potasse, arrive à peine à produire trois grammes de ce sel, et notre vin plâtré à fond renferme 1 gr. 30 de potassium tandis que le même vin non plâtré en renfermait 0 gr. 82. L'introduction du sulfate de chaux dans la cuve a donc augmenté légèrement la dose du potassium ; mais que nous voilà loin de l'augmentation constatée autrefois par nous-même dans des expériences semblables !

En 1884, par exemple, je constatais (1) qu'un vin non plâtré, renfermant 1 gr. 12 de potassium par litre, le même vin plâtré en contenait 2 gr. 46 ; et des résultats analogues ont été mille fois obtenus. La disparition des réserves de potasse limite aujourd'hui les effets du plâtrage, et la production de sulfate s'arrête dès que l'alcali vient à faire défaut.

A quelles causes devons-nous attribuer ces profondes modifications de la constitution intime du fruit de la vigne ? Ces causes sont assurément multiples, mais il convient, selon toute apparence, de mettre en première ligne l'abus des submersions et des irrigations, abus qui a pour double conséquence de drainer une partie de la potasse du sol et de déterminer une surproduction véritablement effrayante, c'est-à-dire de disséminer dans un poids de fruits bien plus considérable qu'autrefois l'apport déjà restreint fourni par les racines.

Quoiqu'il en soit, le dosage de la potasse dans les vins, dosage très négligé jusqu'à présent, semble devoir présenter désormais un réel intérêt. Nous ne saurions donc trop conseiller aux chimistes de procéder le plus souvent possible à cette détermination, et nous croyons utile de signaler ici comment elle peut être effectuée, lorsqu'on veut suivre, pour doser le tartre et l'acide tartrique, la méthode que nous avons décrite (2).

II

DOSAGE DE L'ACIDE TARTRIQUE ET DE LA POTASSE DANS LES VINS.

α) A 10 cc. de vin on ajoute 1 cc. d'une solution de potasse pure, susceptible de saturer 10 grammes d'acide sulfurique monohydraté par litre.

β) A 10 cc. du même vin on ajoute de 0 gr. 05 à 0 gr. 075 de tartrate acide de sodium cristallisé ; on agite, et on chauffe légèrement au besoin, jusqu'à dissolution complète.

Après évaporation à froid, en présence d'acide sulfurique concentré, on reprend chacun des deux résidus par 5 cc. d'eau alcoolisée à 33 pour 100, qu'on décante ensuite sur un petit filtre, puis on lave avec une liqueur préparée comme suit :

Alcool. . . . . 333 cc.
Eau. . . Q. S. pour compléter 1 litre.
Tartre pur. Q. S. pour saturer le mélange.

Cette liqueur, filtrée après saturation par le tartre, présente une acidité qui, calculée en tartre, équivaut à 0 gr. 5 environ.

(1) *Comptes rendus de l'Acad. des sciences.* Tome 98, p. 112.
(2) *Annales de chimie analytique.* 1897, p. 101 et 281.

Le lavage est enfin complété par une dernière affusion de 5 cc. d'eau alcoolisée à 33 pour 100.

Il ne reste plus qu'à déterminer, par un essai acidimétrique :

1° La proportion totale de l'acide tartrique, proportion donnée par le tartre trouvé en α.

2° La proportion totale du potassium, proportion donnée par le tartre trouvé en β.

Exemple. — Un vin de l'Hérault (récolte 1897) a été soumis aux essais suivants :

a) 10 cc. de vin furent additionnés de 0 gr. 05 de bromure de potassium.
b) 10 cc. — — 0 gr. 05 d'acide tartrique.
c) 10 cc. — — 1 cc. de liqueur de potasse, saturant 10 grammes d'acide sulfurique par litre.
d) 10 cc. — — 0 gr. 05 de tartrate acide de sodium.

Les solutions *a* et *b* furent abandonnées au repos pendant quarante-huit heures, avec 20 cc. d'un mélange à parties égales d'alcool et d'éther, pour chacune d'elles, afin d'y doser l'acide tartrique et le potassium par la méthode de MM. Berthelot et de Fleurieu.

Les solutions *c* et *d* furent évaporées à sec, sous une cloche, en présence d'acide sulfurique.

Après lavage (1), filtration et titrage acidimétrique, on obtient :

en *a*)	0 gr.	0792	de tartre, soit	7 gr.	92	par litre.
en *b*)	0	0450	—	4	50	—
en *c*)	0	0795	—	7	95	—
en *d*)	0	0445	—	4	45	—

Le vin examiné renfermait donc :

Acide tartrique.	5 gr. 75 par litre.
Potassium.	0 gr. 93 —

Il serait difficile de souhaiter une concordance plus grande entre les résultats obtenus par la méthode de précipitation et ceux de la méthode d'évaporation à la température ambiante, laquelle présente cet avantage de s'appliquer aussi bien aux vins plâtrés qu'aux vins non plâtrés et donne toujours la totalité du potassium engagé dans les combinaisons soit organiques, soit minérales que le vin renferme (2).

(1) Lavage effectué, pour les essais *a* et *b* avec de l'alcool à 96 degrés centésimaux, et pour les essais *c* et *d* comme il a été indiqué ci-dessus.

(2) Cette méthode n'est qu'une modification du procédé de titrage de la potasse combinée, dosée à l'état de crème de tartre, procédé décrit par Mohr, *Analyse par les liqueurs titrées*, p. 155 et suiv.

Sur les phosphates naturels et industriels

Par M. HENRI LASNE.

Dosage du fluor (suite) (1). — En calculant les nombreuses analyses de phosphates publiées avant 1888, on constatait avec étonnement que, tous les acides étant saturés, il restait une quantité de chaux, souvent supérieure à 3 pour 100 qui devait être à l'état de liberté. Or, cette chaux se trouvait en réalité à l'état de fluorure, ce que j'ai reconnu, dès que j'ai été à même de doser ce corps avec exactitude (Congrès des Sociétés savantes de 1888). Mais il s'est trouvé en même temps un autre résultat tout à fait inattendu : c'est que, dans les phosphates d'origine sédimentaire, qu'on considérait comme des mélanges fortuits, la proportion de fluor était exactement définie, soit un atome de fluor pour trois de phosphore.

D'autres analyses étant venues bientôt généraliser ces premières conclusions, j'ai pu, dans une note à l'Académie du 30 juin 1890, préciser davantage et ajouter qu'on devait distinguer les phosphates naturels en deux classes : d'un côté, les phosphates définis ; de l'autre, les phosphates qui ne contiennent de fluor qu'à l'état de mélange fortuit.

Relativement à leur origine, on peut partager les phosphates naturels en cinq grandes classes, que nous allons examiner successivement.

I. *Phosphates cristallins*, disséminés dans les roches anciennes, ou réunis en amas, sous forme de filons, pseudo-filons ou gîtes de contact.

Ces phosphates sont, en général, des fluophosphates définis ; parfois le chlore remplace plus ou moins complètement le fluor. Cependant, il faut noter que M. Carnot a trouvé moins de fluor que moi dans l'apatite du Canada, à laquelle mon analyse assigne une composition régulière ; il faut noter aussi un certain nombre d'échantillons plus ou moins aberrants, sur lesquels je n'insisterai pas ici, à cause de leur rareté.

II. *Phosphates sédimentaires*, dépôts marins, intercalés dans les couches stratifiées.

Je crois pouvoir conclure de mes analyses que tous les phosphates sédimentaires sont des phosphates définis. En effet, sur plus de 20 analyses, (si l'on excepte les nodules ronds et lisses trouvés en Podolie, au sommet du Silurien, immédiatement recouvert par les couches tertiaires, et dont l'origine est problématique) je n'ai pas un seul résultat qui descende au-dessous de 0,95 de la valeur théorique.

(1) Voir *Annales de Chimie Analytique*, 1898, p. 6.

Le plus grand nombre des analyses de M. Carnot confirme les miennes ; toutefois, sur 12 résultats, j'en trouve 3 qui sont inférieurs à 0,95 de la valeur théorique. L'un d'eux porte sur la craie de Mons très pauvre, et atteint 0,94. J'ai 7 autres résultats, et un de M. Carnot, qui donnent une moyenne de plus de 0,99. L'un de mes résultats, non compris dans cette moyenne, atteint 1,09. J'y reviendrai.

Les deux autres résultats aberrants de M. Carnot portent sur le phosphate de Semur, appartenant au lias. Ces deux résultats donnent 0,81 et 0,91 du rapport théorique. Or, j'avais déjà quatre résultats portant sur des phosphates du même étage et de formation identique, qui donnaient, pour deux phosphates de Vibreq une moyenne de 0,95, et, pour deux phosphates de l'Indre, 0,99. Depuis, j'ai analysé un phosphate de Semur qui m'a fourni 1.02. Il y a donc, sur ce point, une divergence bien constatée à l'explication de laquelle il faut surseoir.

Sur trente et un résultats, je n'en vois que cinq où le rapport trouvé dépasse 1,05 du rapport théorique. Si nous examinons la nature des phosphates comportant cette anomalie, nous voyons qu'ils appartiennent tous à des couches glauconieuses, situées au voisinage d'accidents géologiques, et ayant subi une minéralisation assez avancée. Ce sont des phosphates du gault (Grandpré, Bellegarde), du sénonien (phosphate vert du bois d'Havré), de l'éocène (Tocqueville). On trouve dans la gangue de nombreux minéraux : pyrite, galène, et même du corindon.

D'autres échantillons, en grand nombre, provenant des mêmes formations sédimentaires, sont des fluophosphates à composition régulière. Il semble donc que cet excès de fluor provienne du fluorure de calcium, mélangé, comme espèce distincte, au fluophosphate normal, et introduit, en même temps que d'autres minéraux, par une épigénie postérieure au dépôt sédimentaire.

Je suis donc disposé à admettre que tous les phosphates sédimentaires sont des fluophosphates à composition définie, qui peuvent être mélangés, par voie d'épigénie, à des minéraux divers parmi lesquels se rencontre exceptionnellement le fluorure de calcium. Ce serait donc toujours à l'état de fluophosphate que l'acide phosphorique se séparerait des eaux de la mer, quel que soit le mécanisme de cette séparation. Cette conclusion est très importante au point de vue de la genèse des phosphates marins, en ce qu'elle relègue au second plan les phénomènes dus à la vie organique par lesquels le fluor est toujours séparé du phosphate.

En terminant ce chapitre, je donne deux analyses complètes, non encore publiées.

I. Phosphate du lias (Semur).

II. Phosphate de l'éocène (Tocqueville-Algérie).

Les échantillons ont été séchés à 100 dégrés.

		I	II
Résidu insoluble	Silice	9.73	8.04
	$Fe^2O^3 + Al^2O^3$		0.81
Perte au rouge	Eau	3.09	1.17
	Mat. organ.		0.78
Acide phosphorique.		27.48	30.91
Acide sulfurique (SO^3).		0.76	1.98
Acide carbonique.		4.83	5.08
Chaux.		38.45	44.28
Magnésie.		0.49	0.19
Alumine.		2.56	0.48
Sesquioxyde de fer.		6.99	0.55
Sulfure de fer.		»	traces
Oxyde de nickel.		0.06	»
Bioxyde de manganèse.		0.21	»
Fluorure de calcium.		5.16	5.88
		90.81	100.15
Rapport $\frac{Fl}{3PhO^5}$		1.02	1.04

III. *Phosphates d'origine animale*, ayant épigénisé, par suite des actions subaériennes, les roches sous-jacentes.

Ces phosphates sont le plus souvent concrétionnés, comme les phosphates du Lot. Ils se rencontrent dans le bassin méditerranéen, et dans les îles américaines. Leur composition dépend de celle de la roche sous-jacente. Si elle est calcaire, on a parfois du phosphate de chaux presque pur ; si elle est schisteuse, on peut obtenir tous les passages, jusqu'au phosphate d'alumine, tel qu'on l'a rencontré à l'ilot du Grand Connétable (Guyane).

Le fluor s'étant trouvé séparé du phosphore dans l'assimilation par les êtres organisés, ces phosphates n'en contiennent qu'une quantité éminemment variable, qui s'est trouvée introduite après coup par le contact des roches voisines.

IV. *Ossements fossiles.* — Quand ces ossements se sont trouvés dans des terrains riches en fluophosphates, il se sont épigénisés, tout en conservant leur forme, et ont acquis la même composition que ces terrains : c'est ainsi que les os des reptiles fossiles du lias sont en fluophosphate. A mon sens, cette épigénie est due au remplacement, molécule à molécule, du phosphate, par le fluophosphate moins soluble, sous l'action des eaux qui imprègnent

le terrain. Le bois fossile a subi, dans les mêmes couches, la même transformation ; dans d'autres couches, les os peuvent subir d'autres épigénies.

Il est évident que, cette transformation étant graduelle et dépendant de la nature du terrain, on pourra trouver toutes les compositions intermédiaires. On peut en tirer parti, comme l'a fait M. Carnot, pour vérifier la contemporanéité d'ossements divers, placés dans des conditions identiques.

V. *Ossements modernes.* — Les os, tels qu'il existent dans le squelette des animaux vivants, ne contiennent que très peu de fluor. Mais il y a désaccord sur la proportion exacte, entre les analyses de M. Carnot et les miennes. Pour ne prendre que des chiffres comparables, la cendre d'os de bœuf contiendrait, d'après M. Carnot, 0.22 pour 100 de fluor. Je n'en ai trouvé que 0.034 pour 100. D'après le dernier article de M. Goutal, ce chimiste a trouvé, dans la cendre d'os de bœuf, 0.10 par la méthode de M. Carnot (c'est déjà une réduction de moitié) et 0.03 à 0.04 pour la mienne, c'est-à-dire un accord très satisfaisant avec moi. De la différence entre les résultats obtenus des deux façons, il conclut que la méthode de M. Carnot est plus exacte que la mienne. Cela ne paraît-il pas irréfutable ?

Résumé. — La comparaison des résultats, telle que j'ai pu l'établir dans les pages précédentes, montre que, pour les teneurs en fluor un peu élevées, l'accord est, en général, très satisfaisant. Quelques chiffres seulement sont plus faibles dans les analyses de M. Carnot que dans les miennes ; à mon avis, ils auraient besoin de confirmation, non pas à cause du désaccord avec les chiffres correspondants de mes analyses, mais parce qu'ils sont en contradiction avec 40 autres résultats, dont 10 sont obtenus par M. Carnot lui-même.

Quant aux teneurs très faibles, là où elles peuvent être comparées, c'est-à-dire dans les os de bœuf, analysés de part et d'autre, M. Carnot a obtenu des chiffres 6 fois plus forts que les miens. L'analyse de M Goutal ramènerait l'écart au triple seulement.

Cette acheminement vers l'accord pourrait bien tenir à la précaution nouvellement prise de vernir le vase récepteur à la gomme laque.

On reconnaît donc que le sens des écarts constatés est bien celui qui pouvait être prévu à l'avance d'après les considérations présentées dans l'article précédent.

Distinction des carbonates et bicarbonates alcalins dans un mélange.

PAR M. A. LEYS

Les sels de magnésium, en solution dans l'eau, ne sont pas troublés par un bicarbonate alcalin, tandis qu'un carbonate neutre y fait naître immédiatement un précipité d'hydrocarbonate de magnésium.

C'est sur cette propriété que l'on s'appuie pour différencier les deux genres de sels.

Or, Berthollet, et avant lui Butini, avaient reconnu que cet hydrocarbonate se dissolvait abondamment dans une eau chargée d'acide carbonique. En reprenant ces expériences, nous avons trouvé que ledit précipité, isolé de la liqueur où il a pris naissance, se redissout également dans une solution de bicarbonate alcalin ou de borax.

Cette constatation nous a conduit à nous demander si, dans le cas d'un mélange, la propriété dissolvante de ces derniers sels n'empêcherait pas toute précipitation du sel magnésien par un carbonate neutre.

Nous avons donc préparé des solutions de titre connu des trois genres de sels et les avons fait réagir en diverses proportions sur une solution de sulfate de magnésium. Des nombreux essais que nous avons faits, nous pouvons tirer les conclusions suivantes : Quand un mélange de bicarbonate de sodium et de carbonate de sodium cristallisé, dans la proportion de 32 du premier pour 68 du second, est mis en solution complète, la présence du carbonate neutre est complètement masquée par le bicarbonate, en tant qu'on emploie un sel magnésien comme réactif. De même, un mélange de carbonate de sodium cristallisé avec une proportion assez forte de borax, tel que 40 de borax pour 60 de carbonate neutre, ne précipite également plus le sulfate de magnésium.

Ainsi donc, en cas de mélange, les sels de magnésium n'offrent aucune certitude. Nous avons cherché ailleurs une solution plus certaine, et, dans ce but, nous avons étudié les sels de calcium.

Ceux-ci donnent un précipité aussi bien avec les bicarbonates qu'avec les carbonates neutres. Mais il n'en est plus de même quand ils sont fortement dilués.

Prenons-les dans ce dernier état : si l'on y verse une solution de bicarbonate pur, le mélange reste limpide pendant un temps plus ou moins long, qui dépend du degré de dilution du sel de calcium et de son radical acide ; puis le liquide se trouble progressivement.

Il existe probablement ici un état d'équilibre instable de la solution, dû à ce que l'atome de calcium est également attiré, et par le radical acide auquel il se trouvait intimement uni à l'état cristallisé,et par la valence libre du bicarbonate de sodium. Mais finalement la tension de dissociation du bicarbonate intervient pour provoquer le départ continuel d'une faible quantité d'acide carbonique, qui se porte sur le calcium pour former du carbonate, qui cristallise au sein de la liqueur.

Au contraire, avec un carbonate neutre, on obtient immédiatement un précipité blanc, lourd, opaque.

Les sels de calcium à un état de dilution assez grand restent également limpides quand on les mélange avec une solution de borax.

C'est sur ces remarques que nous nous sommes appuyé pour trouver un moyen de déceler même des traces de carbonates neutres en présence d'une solution de bicarbonates alcalins ou de borax.

Le sel de calcium, choisi par nous, est le sulfate. Il présente l'avantage, grâce à sa faible solubilité, de se rapprocher, même en solution saturée,et par conséquent facile à obtenir, de l'état de dilution convenable. De plus, en présence de bicarbonate pur, alors que l'équilibre est rompu et que le liquide commence à se troubler, la poussière cristalline qui se sépare,et qui en trouble à peine la transparence, se distingue mieux que pour tout autre sel de calcium du précipité blanc opaque dû à une trace de carbonate neutre.

Cette réaction est très sensible. C'est ainsi qu'en versant sur du bicarbonate de sodium, vendu comme pur dans le commerce, une quantité d'eau insuffisante pour tout dissoudre, on obtient, avec cette première solution, versée dans du sulfate de calcium, le précipité blanc opaque et immédiat, caractéristique du carbonate neutre.

Si l'on jette la première eau et qu'on en verse à nouveau, la seconde solution donne souvent encore le précipité immédiat; il n'y a qu'à la troisième addition d'eau que la présence du carbonate neutre ne se manifeste plus et qu'on a vraiment une solution de bicarbonate de sodium pur.

C'est ainsi que notre réactif démontre une fois de plus le fait découvert par H, Debray, d'une tension de dissociation du bicarbonate de sodium sec, cause de ce que, même à l'état pur, il renferme toujours une petite quantité de carbonate neutre. Il va nous servir également à prouver l'existence d'une tension de dissociation du bicarbonate de sodium en solution.

Prenons une telle solution, que nous savons être pure par l'absence de précipité immédiat, lourd, opaque, quand on la verse dans une solution de sulfate de calcium. Si nous l'abandonnons pendant une nuit à l'air libre, nous nous apercevons le lendemain que de nouveau elle donne un précipité abondant et immédiat, preuve que, pendant la nuit, il s'est reformé du carbonate neutre au sein du liquide.

Ceci nous prouve la grande sensibilité de cette réaction. Elle nous permettra, dans le cas d'un mélange, d'affirmer la présence de carbonate neutre, alors que les bicarbonates ou le borax, par leur présence, masqueraient la réaction vis-à-vis d'un sel magnésien. Il suffira donc, quand on n'aura rien obtenu avec ce dernier, d'essayer la réaction du sulfate de calcium avant de conclure.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Dosage volumétrique de l'antimoine.— M. H. CAUSSE (*Comptes rendus* du 20 décembre 1897, p. 1100). — Les deux méthodes volumétriques principales qui ont déjà été décrites pour le dosage de l'antimoine sont celles de Schneider et celle de Mohr. La première consiste à décomposer le sulfure d'antimoine par HCl concentré et à recueillir l'hydrogène sulfuré mis en liberté, dans un volume connu de solution titrée d'acide arsénieux. Il se forme du sulfure d'arsenic et on titre la quantité d'acide arsénieux restant. On en déduit la teneur en antimoine en se basant sur l'équation de réaction suivante :

$$Sb^2S^3 + As^2O^3 + 6\ HCl = 2\ As^2S^3 + 2\ SbCl^3 + 3H^2O$$

La difficulté de ce procédé consiste dans la condensation complète de l'hydrogène sulfuré.

Dans la méthode de Mohr, applicable à l'acide antimonieux dissous sous forme d'émétique, on oxyde cet acide par l'iode, en présence du bicarbonate de soude, et, du poids d'iode employé, on déduit celui de l'antimoine :

$$Sb^2O^3 + 2\ I^2 + 2\ H^2O = Sb^2O^5 + 4\ HI$$

Ce dosage est très rapide, mais il est incertain, parce que la formation de l'iodure d'amidon bleu en liquide alcalin est très fugace et que la fin du dosage est, par suite, difficile à saisir.

La nouvelle méthode décrite par M. Causse repose sur le fait suivant : Lorsque l'acide antimonieux, libre ou combiné, est mis en présence de l'acide iodique, ce dernier est détruit ; l'acide antimonieux passe intégralement à l'état d'acide antimonique,

tandis qu'une quantité d'iode proportionnelle au poids de l'acide iodique décomposé est mise en liberté.

$$5\ Sb^2O^3 + 2IO^5 = 5\ Sb^2O^5 + 2\ I$$

Les solutions nécessaires pour ce dosage sont les suivantes :

1° Une solution d'acide iodique, que l'on prépare en dissolvant 50 gr. de cet acide dans 250 cc. d'eau distillée ; on laisse reposer et on décante pour séparer l'iodate de baryum qui accompagne souvent l'acide iodique commercial ;

2° Une solution N/10 d'hyposulfite de sodium ;

3° Une solution d'iodure de potassium au 1/5 ;

4° De l'empois d'amidon récent.

Mode opératoire. — On fait usage de l'appareil de Mohr ou de Frésénius pour les dosages d'iode.

On introduit dans le ballon 0,50 où 0,60 d'oxyde d'antimoine ; on ajoute 20 à 25 cc. de solution d'acide iodique, on adapte le tube à boule, et l'on verse dans le tube condenseur 10 cc. de solution iodurée. On porte lentement à l'ébullition ; le liquide se colore en rose et de l'iode est mis en liberté ; on maintient l'ébullition jusqu'à ce que le contenu du ballon soit incolore et que la totalité des vapeurs d'iode ait été condensée dans le tube. On détache ensuite ce dernier, on ajoute 100 cc. d'eau distillée, 2 à 3 cc. d'empois d'amidon et on opère le titrage à la manière ordinaire au moyen de l'hyposulfite. 1 cc. d'hyposulfite N/10 correspond à 0,0365 d'oxyde d'antimoine (Sb^2O^3) et à 0,0305 d'antimoine métallique (1).

Ce procédé s'applique aussi bien à l'antimoine lui-même qu'à ses combinaisons. On peut, en effet, toujours ramener celles-ci à l'état de sulfure au moyen de l'hydrogène sulfuré. Ce sulfure, traité par HCl, puis par le carbonate de soude, après élimination de l'hydrogène sulfuré, laisse de l'oxyde, qui, débarrassé des chlorures par lavages, est traité directement par l'acide iodique. Il est nécessaire d'éliminer tous les acides qui ont une action sur l'acide iodique, tels que les hydracides, les acides sulfureux et sulfhydrique, ce qui est facile en passant par le sulfure comme nous l'avons dit. X. R.

Impuretés de l'aluminium et de ses alliages. — M. DEFACQZ (*Comptes rendus* du 27 décembre 1897, p. 1174). — L'auteur s'est proposé de rechercher sous quelle forme les impuretés de l'aluminium se rencontrent dans ce métal.

Aluminium. — L'aluminium avait été préparé par électrolyse et était aussi pur que possible. Il a été attaqué par HCl au 1/5e, d'abord à froid, puis au bain-marie, jusqu'à ce que toute attaque ait cessé.

(1) Ces chiffres ont été établis en prenant 122 comme équivalent de l'antimoine.

Il est résté comme résidu une poudre brun-chocolat, paraissant homogène sous le microscope. L'analyse en a été faite par la méthode de M. Vigouroux : la substance est attaquée par un mélange d'azotate et de carbonate de potasse (4 d'azotate et 6 de carbonate) et l'on continue comme pour un silicate ; on obtient la silice totale, le fer, etc.; une attaque au chlore donne la silice préexistante ; la différence entre les deux donne le silicium.

On a ainsi trouvé, pour 100 de résidu :

Perte à 250 degrés dans le vide.	9,26
Silice	17,14
Silicium	66,29
Oxyde de fer	1,69
Alumine	5,38
Cuivre	traces.

Alliage d'aluminium et de cuivre. — Cet alliage contenait 3 p. 100 de cuivre. Il a été attaqué, d'une part, par de l'eau régale au 1/5°, et, d'autre part, par HCl au 1/10e.

Le résidu de l'attaque par l'eau régale est une poudre marron-chocolat, donnant à l'analyse :

Perte à 250 degrés dans le vide.	8,35
Silice	18,27
Silicium	66,01
Oxyde de fer (Fe^2O^3)	2,08
Alumine	traces.
Oxyde de cuivre (CuO)	5,20

Le résidu de l'attaque par HCl est une poudre rouge-brun contenant :

Cuivre total	85,78
Silice	3,50
Oxyde de fer.	0,58
Alumine	0,85

En résumé, tous ces résidus sont des mélanges complexes ; leur oxydabilité est très grande ; certains fixent l'oxygène de l'air sur le filtre même à la température ordinaire. Enfin, comme, dans l'attaque par les acides étendus, les impuretés du métal se divisent inégalement entre le précipité et le liquide, on ne peut pas songer à les utiliser dans des procédés de dosage.

X. R.

Méthodes d'essai de l'oxygène industriel. — M. LUGAN (*Répertoire de pharmacie*, 1898, p. 1). — Dans ces dernières années, les applications thérapeutiques de l'oxygène ont pris un tel développement que la fabrication de ce gaz est devenue industrielle. Aussi, l'analyse de ce gaz est-elle nécessaire pour vérifier sa pureté.

D'une façon générale, lorsqu'on ne connait pas l'origine de l'oxygène à examiner, il faut s'attendre à y rencontrer de la vapeur d'eau, du *chlore*, de l'azote, de l'*oxyde de carbone*, de l'acide carbonique et des carbures d'hydrogène.

Le *chlore* se rencontre dans l'oxygène préparé par le chlorate de potasse. On décèle sa présence en faisant passer le gaz bulle à bulle dans une solution iodo-amidonnée ou dans une solution de nitrate d'argent.

L'*azote* se rencontre dans l'oxygène de toute fabrication.

L'*oxyde de carbone* et l'*acide carbonique* sont les impuretés caractéristiques du gaz fabriqué au moyen de la baryte, par la méthode de Boussingault, qui est le seul des procédés industriels faisant usage du vide.

Enfin, les *carbures* se rencontrent dans l'oxygène industriel, extrait ou comprimé au moyen de pompes lubrifiées à l'huile minérale.

Pour déceler l'oxyde de carbone ou les carbures, on fait passer un certain volume de l'oxygène à essayer dans un eudiomètre de Bunsen. Après passage de l'étincelle, on introduit sur le mercure un peu d'eau de baryte, qui se trouble aussitôt.

L'acide carbonique se reconnait au moyen de l'eau de baryte.

Voici comment l'on peut doser ces diverses impuretés :

1° *Chlore.* — On fait passer bulle à bulle un volume connu d'oxygène dans deux tubes à boule contenant une solution d'iodure de potassium. L'iode, mis en liberté, est dosé en présence d'un peu d'empois d'amidon, au moyen d'une liqueur titrée d'hyposulfite de soude.

Dans ces dosages, comme dans tous les suivants, on tient compte de la vapeur d'eau. Si f est sa tension à la température t de l'expérience, le volume vrai d'oxygène est $V = v \frac{H - f}{H}$.

Enfin, lorsque certains dosages sont faits en poids, comme le précédent, il est commode de ramener tous les volumes à 0 degré et 760, d'après la formule de Gay-Lussac. Dans le cas présent, le volume à 0 degré et 760 est $V = v \frac{H - f}{760} \frac{1}{1 + \frac{1}{273} t}$.

2° *Acide carbonique.* — On dose cet acide au moyen d'un alcali dans une éprouvette graduée.

Il reste à doser l'azote, l'oxyde de carbone et les carbures. Pour cela, on commence par titrer l'oxygène au moyen de l'eudiomètre. On a donc en volume le chlore, l'acide carbonique et l'oxygène. Puis, on fait absorber un volume connu du gaz à essayer par la liqueur cupro-ammonique, composée de volumes égaux d'ammoniaque et d'une solution saturée de carbonate d'ammoniaque, le tout en présence de toile fine de cuivre. Si

l'oxygène contenait du chlore, il faudrait, au préalable, l'en débarrasser, car son action sur l'ammoniaque donnerait de l'hypochlorite, qui se décomposerait peu à peu en donnant de l'azote (Schœnbein).

Dans ces conditions, la liqueur cupro-ammonique absorbe l'oxygène, l'oxyde de carbone et l'acide carbonique.

Il ne reste donc que l'azote et les carbures. On brûle alors un volume connu du résidu par l'oxyde de cuivre, dans un tube à analyses, par la méthode de Dumas, et on recueille l'azote, dont on détermine le volume.

On possède donc tous les éléments de l'analyse en volume; les carbures se déduisent par différence. On peut, dans un tube à analyses, en faire l'analyse en poids, ce qui permet, connaissant leur volume, de se faire une idée de leur constitution.

Comme on le voit, l'analyse complète de l'oxygène est une opération longue et compliquée. Dans la pratique, connaissant les impuretés que donne une méthode de préparation, ou que présente normalement l'oxygène d'une fabrique, il suffit de se rendre compte du titre.

Pour cela, deux méthodes sont appliquées : celle au pyrogallate et celle à la liqueur cupro-ammonique.

I. Dosage au pyrogallate. — L'auteur, pour ce dosage, a fait construire, par la maison Alvergniat, une burette dont l'emploi est particulièrement commode.

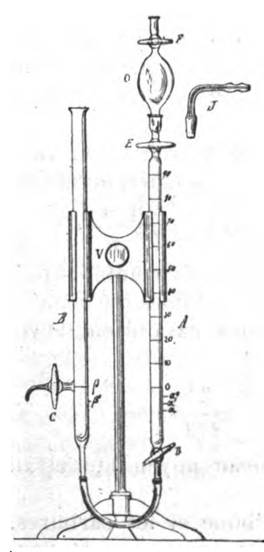


Fig. 1.

La figure 1 tient lieu de description. Voici la marche d'une analyse : on remplace l'ampoule O par l'ajutage J, et on remplit d'eau le tout, en la versant dans le tube B, ouvrant les robinets D et E et fermant C. On amène alors le gaz par l'ajutage J, en laissant écouler l'eau par le robinet C, qui se trouve sur la ligne du 0 du tube gradué ; on fait arriver le gaz jusqu'en α' par exemple. On ferme E et on enlève l'ajutage J, le robinet C étant toujours ouvert; quand le niveau est descendu en β, l'écoulement s'arrête, et le gaz arrive dans l'autre branche jusqu'en α; on ouvre et referme rapidement le robinet E ; le niveau de l'eau s'établit entre les deux branches sur l'horizontale β' α'' par exemple ; on verse dans le tube B de l'eau jusqu'en β, en laissant toujours C ouvert; en répétant la manœuvre précédente, on arrive à avoir le niveau de l'eau suivant le plan horizontal β O; à ce moment, on a, dans le tube A, 100 cc. de gaz à la pression atmosphérique ; on ferme

tous les robinets et on met en place l'ampoule O; ouvrant le robinet F, on introduit dans l'ampoule 3 cc. d'une solution de 2 parties de potasse dans 2 parties d'eau, puis une autre de 2 gr. d'acide pyrogallique dans 4 gr. d'eau distillée ; on referme F et on ouvre E ; il tombe dans le tube quelques gouttes du mélange absorbant, et le vide produit fait écouler le reste ; on a soin de fermer E avant l'écoulement de tout le liquide ; on rend alors l'appareil horizontal au moyen de la vis V, après avoir rempli d'eau l'ampoule O ; de cette façon, l'absorption se produit, les deux robinets D et E étant noyés, afin d'éviter les rentrées d'air ; quand on juge l'opération terminée, on replace l'appareil verticalement, et on remplit d'eau le tube B ; ouvrant le robinet C, on fait écouler le liquide jusqu'à ce que les niveaux soient sur un même plan horizontal ; on lit alors directement le volume absorbé, c'est-à-dire le titre pour 100 d'oxygène pur.

II. Dosage a la liqueur cupro-ammonique. — On opère au moyen de la pipette de Hempel, que la figure 2 explique suffisamment.

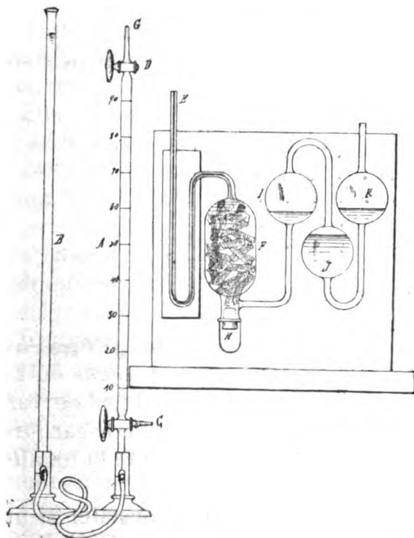


Fig. 2.

1° *Charge de la pipette.* — En enlevant le bouchon H, on peut remplir l'ampoule F de morceaux de toile de cuivre ; ceci fait, on remplit entièrement l'ampoule et partiellement la boule I d'un mélange à volumes égaux d'ammoniaque et d'une solution saturée de carbonate d'ammoniaque ; les boules J et K sont remplies partiellement d'ammoniaque, afin d'éviter l'appauvrissement en ammoniaque de la liqueur en F et I ; ainsi garnie, la pipette peut servir à une soixantaine d'analyses environ.

2° *Titrage de l'oxygène.* — Ouvrant les tubes C et D dans la direction de l'axe de la burette, on soulève le tube B de façon que l'eau arrive en G ; on ferme D ; on met le tube G en communication avec le récipient à oxygène et on ouvre D ; l'eau remonte en B et on ferme D quand le niveau de l'eau dans la burette se trouve un peu au-dessus de C ; on ouvre alors la troisième voie de ce robinet, par rapport à la burette ; sous l'action de la pression du gaz, le reste d'eau est chassé par C, ainsi que l'excès de gaz ; on ferme C, et on a alors, dans la burette, 100 cc. à la pression at-

mosphérique ; on met en communication par un tube capillaire l'ajutage G avec le tube E de la pipette ; ouvrant les robinets C et D, suivant l'axe du tube, et soulevant le tube B, on fait pénétrer tout le gaz dans l'ampoule F ; on ferme D quand l'eau apparaît, à la suite du gaz, dans le tube capillaire E ; l'oxygène est absorbé par la liqueur cupro-ammonique, qui bleuit et s'élève dans l'ampoule F ; quand son niveau est constant, on ouvre D et on fait pénétrer le résidu dans la burette : on établit l'horizontalité des niveaux au moyen du tube B, et on lit le tant pour 100 en oxygène pur du gaz analysé.

Pureté à exiger de l'oxygène pour les inhalations. — Il doit être sans saveur, ni odeur. Il doit être absolument exempt de *chlore*, d'*oxyde de carbone*, d'acide carbonique et de carbures.

La seule impureté à tolérer est un peu d'azote. Enfin, il faut exiger un titre d'au moins 90 p. 100. Comme la nature des impuretés dépend du mode de fabrication, lorsqu'on aura déterminé celles du gaz livré par une fabrique et qu'on en aura reconnu l'innocuité, le titrage par la burette de Hempel suffira.

Voici l'analyse d'un gaz industriel, préparé spécialement pour les inhalations médicales :

Oxygène.	94,50
Azote.	5,50
CO^2	0,00
CO	0,00
Cl.	0,00
Carbures.	0,00
	100.00

Emploi du carbure de calcium pour la préparation de l'alcool absolu. — M. YVON (*Comptes rendus* du 27 décembre 1897, p. 1181). — Lorsqu'on met du carbure de calcium en poudre grossière dans l'alcool à 90-95 p. 100, le carbure s'attaque et il se dégage de l'acétylène, jusqu'à ce que la totalité de l'eau ait disparu.

Le carbure peut donc servir, d'une part, pour constater si un alcool est anhydre et, d'autre part, pour préparer de l'alcool absolu.

Dans le premier cas, il suffit de placer dans un petit tube bien sec quelques cc. d'alcool et d'y projeter une pincée de carbure de calcium en poudre grossière ; si l'alcool est absolu, on ne voit aucune bulle se dégager, et, par agitation, le liquide reste transparent ; si, au contraire, l'alcool examiné renferme des traces d'eau, on voit de petites bulles se dégager ; le liquide se trouble et devient blanchâtre par suite de la formation d'hydrate de chaux.

Pour préparer de l'alcool absolu, il suffit d'ajouter à de l'alcool à 90 ou 95 p. 100 le quart de son poids de carbure ; à agiter fréquemment pendant deux ou trois heures, puis à laisser reposer

douze heures. On décante et on distille en mettant à part les premières portions recueillies qui renferment un peu d'acétylène.

X. R.

Réaction colorée de l'aldéhyde éthylique. — M. L. SIMON (*Comptes rendus* du 20 décembre 1897, p. 1105). — La réaction suivante paraît être, suivant l'auteur, tout à fait caractéristique :

Si à une solution aqueuse et étendue d'aldéhyde éthylique on ajoute quelques gouttes de *triméthylamine* aqueuse, puis quelques gouttes d'une solution étendue, à peine colorée, de nitroprussiate, *il se développe graduellement une belle coloration bleue* ; cette coloration est très intense, si la solution aldéhydique est quelque peu concentrée (au 1/1000 par exemple). Elle est encore nettement visible à une dilution au 1/10000 ; la limite de sensibilité paraît atteinte avec une dilution au 1/25000.

La sensibilité de cette réaction est beaucoup plus grande que celle de la réaction de Legall (coloration rouge produite par le nitro-prussiate de sodium et la potasse, avec ou sans addition ultérieure d'acide acétique).

Elle est plus fugace que celle de Schiff ; elle disparaît en un quart d'heure environ pour les dilutions mentionnées ci-dessus.

Cette réaction paraît être caractéristique de l'aldéhyde éthylique. Elle n'est fournie par aucun des corps aldéhydiques ou cétoniques suivants : paraldéhyde, chloral, aldéhydes formique, propylique, isobutylique, benzylique, acétone, méthylacétone, acétophénone, acétophénone bromée, benzophénone, acide phénolglyoxylique, glucose et camphre.

L'auteur avait signalé (1) que l'acide pyruvique et ses dérivés fournissent une coloration bleue avec l'ammoniaque et les amines en présence de nitroprussiate. Il n'y a aucune confusion à craindre avec le cas actuel. L'ammoniaque donne, en effet, avec l'acide pyruvique et le nitroprussiate, une coloration bleue ; mais dans les mêmes conditions, l'aldéhyde éthylique ne donne rien de semblable. Non seulement l'ammoniaque ne donne pas de coloration bleue avec l'aldéhyde, en présence du nitroprussiate, mais elle la fait disparaître lorsqu'elle est déjà formée.

La potasse déplace l'amine, et la couleur bleue fait place à la couleur rouge due à la réaction de Legall.

L'acide acétique fait disparaître la coloration, après avoir produit dans les solutions concentrées un virage vers le violet.

X. R.

Influence du sous-nitrate de bismuth sur le durcissement du cidre. — MM. L. DUFOUR et DANIEL (*Comptes*

(1) *Annales de Chimie analytique*, 1897, p. 427.

rendus du 20 décembre 1897, p. 1125).— On sait que le cidre, tel qu'il est consommé dans les campagnes, est exposé, dans les fûts, à un large contact avec l'air, et qu'il s'acidifie facilement. On dit alors que le cidre est *dur*.

Les auteurs ont constaté que la présence du sous-nitrate de bismuth retarde le durcissement, et que l'acidité augmente d'autant plus lentement que la dose de bismuth est plus considérable.

Comme conclusion pratique de leur travail, les auteurs recommandent d'ajouter aux cidres durs une dose de 10 gr. de sous-nitrate de bismuth par hectolitre. A cette faible dose, disent-ils, le sous-nitrate de bismuth ne saurait produire aucun effet sur l'organisme. X. R.

Dosage de l'acidité urinaire.— M. JOULIE (*Comptes rendus* du 20 décembre 1897, p. 1129). — M. Joulie emploie, pour le dosage de l'acidité urinaire, une solution de sucrate de chaux décinormale. Cette solution présente sur les alcalis caustiques les deux avantages suivants :

1° Elle ne peut se carbonater sans se troubler. On est donc averti si son titre vient à changer. Il suffit alors de la filtrer et de la retitrer ;

2° L'acidité de l'urine étant due, en grande partie du moins, à du phosphate acide de soude, le titrage, au moyen de la solution de sucrate de chaux, n'exige l'emploi d'aucun réactif coloré. Lorsque les acides libres et le phosphate acide de soude sont saturés par la chaux, un excès de celle-ci, si faible qu'il soit, forme du phosphate tricalcique insoluble, qui trouble le liquide. Si donc l'urine était parfaitement limpide (ce qu'il est toujours aisé d'obtenir par filtration), on sera averti par l'apparition du trouble de la fin de la saturation.

On prépare la solution de sucrate en mettant dans un litre d'eau :

10 gr. de chaux caustique en poudre ;
20 gr. de sucre.

On laisse en contact vingt-quatre heures, en agitant fréquemment, puis on filtre. On prend le titre de cette liqueur, qui doit être trop forte si la chaux était pure, et on l'étend d'eau distillée bouillie, pour la ramener à être exactement N/10.

Pour faire l'essai de l'urine, on en prend 20 cc., que l'on met dans un verre à saturation et dans lesquels on verse de la liqueur N/10 de sucrate jusqu'à trouble persistant. Ce trouble se saisit parfaitement, si l'on opère sur une feuille de papier noir. La quantité de sucrate employée doit être d'au moins 5 cc., afin que l'erreur, qui ne peut être que d'une goutte, ne dépasse pas le 1/100e de la quantité dosée. S'il en était autrement, on ajouterait dans le verre 20 nouveaux cc. d'urine et on continuerait l'essai.

Il est facile de calculer l'acidité de l'urine exprimée en SO^4H^2 par litre. Mais, il est plus intéressant, suivant M. Joulie, de calculer la proportion d'acidité contenue dans la matière sèche de l'urine, et, comme cette matière sèche est elle-même proportionnelle à l'excès de densité de l'urine sur la densité de l'eau, il suffit de multiplier l'acidité trouvée au litre par la fraction $\frac{100}{D - 1000}$, dans laquelle D est la densité de l'urine, prise au moyen d'un densimètre très sensible, à la température même où se trouve l'urine au moment de la prise d'essai pour le titrage.

On obtient ainsi l'acidité p. 100 de l'excès de densité de l'urine et, dit M. Joulie, ce rapport est caractéristique du tempérament de l'individu, s'il est en bonne santé, ou de son état pathologique, s'il est malade.

X. R.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Emploi du nitrate de potasse comme antiseptique pour le lait. — M. A. STOWES (*The Analyst*, décembre 1897, p. 320). — On trouve dans le commerce un liquide appelé le « Rhodian Purifiev », destiné à la conservation du lait ou des autres substances alimentaires. 20 gr. de ce liquide, c'est-à-dire la contenance d'une cuillère à bouche, ajoutés à un litre de lait, suffisent pour en rendre la conservation absolue plusieurs jours pendant la saison chaude. Cet antiseptique, accompagné d'une notice explicative, a été envoyé à un grand nombre de laitiers, ainsi qu'à l'auteur, ce qui lui a permis d'en faire l'étude. L'analyse a démontré que c'était simplement une solution de nitrate de potasse dans l'eau à 19 p. 100 environ. Le pouvoir conservateur de ce liquide sur le lait est purement imaginaire, car deux échantillons de lait, dont l'un avait été additionné du produit en question dans les proportions indiquées, n'ont pas tardé à devenir fortement acides, l'un comme l'autre, au bout de très peu de temps (l'expérience avait été faite au mois d'août). Quant au pouvoir antimicrobien, il est également nul. Pour rechercher ce nouvel antiseptique, il suffit d'évaporer le lait à sec et de griller au mouffle l'extrait obtenu ; on obtient d'abord, à un moment donné, une déflagration assez énergique, et les cendres, traitées par SO^4H^2 dilué, donnent la réaction des nitrites, c'est-à-dire la coloration bleue bien connue avec l'iodure de potassium et l'amidon. Si, dans un lait additionné du produit en question, on détermine la matière grasse par les méthodes soit de Gerber, soit de Leffmann-Beam, soit même de Babcock, on obtient une coloration jaune lorsque l'on mélange le

lait avec SO^4H^2 concentré. Cette coloration n'est cependant pas toujours très nette, mais il se produit un dégagement gazeux d'acide nitreux qui peut être facilement reconnu par son odeur. Ce dégagement gazeux, lorsqu'il se produit dans un tube fermé comme celui de Gerber par exemple, est assez dangereux et un aide de l'auteur a eu trois tubes brisés dans ses mains en opérant l'analyse d'un lait ainsi adultéré. H. C.

Nouveau procédé de dosage du manganèse. — M. Fr. JULIAN (*Chem. Zeit. Repertorium*, 1897, p. 313).— Le manganèse, en solution fortement nitrique, donne, par le chlorate de potasse, un précipité de peroxyde. Ce dernier, en présence d'eau oxygénée et de SO^4H^2, réagit suivant l'équation :

$$MnO^2 + H^2O^2 + H^2SO^4 = MnSO^4 + 2H^2O + O^2.$$

D'autre part, l'eau oxygénée, au contact du permanganate de potasse et de SO^4H^2 libre, se décompose :

$$5H^2O^2 + 2KMnO^4 + 3H^2SO^4 = 2MnSO^4 + K^2SO^4 + 8H^2O + 5O^2$$

Pour effectuer le dosage, on fait bouillir le sel de manganèse en solution fortement nitrique avec du chlorate de potasse, on dissout le bioxyde formé dans l'eau oxygénée acidulée et de titre connu, et on titre ensuite l'excès d'eau oxygénée par la liqueur de permanganate. Le titre en fer du caméléon employé, multiplié par 0,491, donne la teneur en manganèse.

La liqueur acide d'eau oxygénée doit correspondre volume à volume à la liqueur de permanganate. On ne doit pas oublier que cette dernière est altérable, ainsi d'ailleurs que l'eau oxygénée, et que le titre doit toujours être vérifié avant l'emploi.

C. F.

Dosage pondéral du phosphore dans la fonte.— M. G, WDOWISCHEWSKY (*Chem. Zeit. Rep.*, 1897, p. 324). — On pèse 2 gr. de fonte, que l'on dissout dans 30 cc. AzO^3H de densité 1,2. On ajoute 50 cc. d'eau après dissolution complète et on filtre. La solution est évaporée à 30 cc., oxydée par le permanganate de potasse, acidifiée par HCl, puis neutralisée par l'ammoniaque après refroidissement.

On chauffe la liqueur à 60 degrés, on y ajoute de la solution acide de molybdate et on maintient un quart d'heure dans un endroit chaud. Le précipité obtenu doit être filtré, lavé avec une dissolution à 10 p. 100 de nitrate d'ammoniaque et dissous dans l'ammoniaque. La solution ammoniacale est neutralisée par HCl, puis additionnée de quelques cc. de solution magnésienne et d'un excès d'ammoniaque. On couvre le vase à précipiter et on le place un quart d'heure dans de la glace, en agitant pendant 5 minutes. Au bout de ce temps, le précipité est filtré, convenablement lavé, puis calciné dans un creuset de platine et pesé.

Ce procédé, quoique très rapide, donne de très bons résultats, et le précipité de phosphate ammoniaco-magnésien est toujours d'un poids un peu supérieur à celui obtenu après 24 heures de repos, selon la méthode ordinaire. C. F.

Titrage de l'or. — M. JULIUS PETERSEN (*Chem. Zeit.*, *Répertorium*, 1897, p. 307). — L'auteur a établi, par ses essais, que le procédé de titrage de l'or au moyen de l'acide oxalique est inexact. Il a été conduit à employer l'oxalate de soude au lieu de l'acide oxalique.

L'or est dissous dans l'eau régale contenant un excès d'HCl, et la solution évaporée à sec en présence de chlorure de sodium ; on reprend par l'eau et on évapore à nouveau. On reprend une seconde fois par l'eau, on ajoute un excès d'oxalate de soude et on titre ensuite par le permanganate l'excès d'acide oxalique. La présence du chlorure de mercure ou du chlorure de cuivre n'influence pas la réaction. Au contraire, le platine rend le procédé inapplicable. C. F.

Dosage volumétrique de l'antimoine. — M. J. HAMES (*Chem. Zeit*, *Rép.*, 1897, 38, p. 324). — Le sulfure d'antimoine précipité ne peut pas être titré par le caméléon directement, après addition de SO^4H^2, parce que la quantité de permanganate absorbée varie suivant les conditions d'expérience. Le dosage par les liqueurs titrées est possible, au contraire, en opérant de la manière suivante :

Le précipité de sulfure d'antimoine, lavé, et d'un poids voisin de 0 g. 2 à 0 g. 3 est introduit dans un bécher au moyen d'un jet de pissette, et porté à l'ébullition pendant 15 minutes avec du sulfate ferrique (six parties de ce dernier pour une partie de Sb^2S^3). La réaction est la suivante :

$$Sb^2S^3 + 5Fe^2(SO^4)^3 + 8H^2O = 2H^3SbO^4 + 10FeSO^4 + 5H^2SO^4 + S^3$$

Au bout de 15 minutes, elle est terminée ; on dilue fortement, on ajoute 15 cc. de SO^4H^2 concentré par chaque gramme de sulfate ferrique employé, on refroidit rapidement aux environs de 25 degrés, et on titre enfin par la liqueur de permanganate à 1 gr. ou 1 gr. 500 par litre, jusqu'à teinte rose persistante. La quantité de permanganate employée fournit la base du calcul.

L'erreur possible avec ce procédé ne peut dépasser 0,2 à 0,3 de l'oxyde d'antimoine, suivant les résultats obtenus par l'auteur. C. F.

Emploi du nitroprussiate de sodium pour le dosage de la quinine. — M. KRAMERS (*Rev. des trav. chim. des Pays-Bas*, t. 15. p. 138). — Lorsqu'on ajoute du nitroprussiate de sodium à une solution d'un sel neutre de quinine, il se forme un

précipité huileux, qui se prend bientôt en une masse d'aiguilles roses. Si l'on opère à chaud, on obtient directement le produit à l'état cristallisé. Les cristaux sont constitués par du nitroprussiate de quinine, qui cristallise dans l'alcool en prismes rhomboïdaux, de couleur grenat foncé, fusibles à 177-185 degrés en passant au vert, puis au bleu. Exposés aux rayons solaires, au sein d'une solution de nitroprussiate alcalin, ils se colorent en bleu.

Le nitroprussiate de quinine est très peu soluble dans l'eau froide, et les sels correspondants des autres alcaloïdes du quinquina le sont un peu plus. Le nitroprussiate peut donc servir à rechercher des traces d'alcaloïdes étrangers dans le sulfate de quinine. On précipite la quinine par le nitroprussiate de sodium et on filtre ; la liqueur ne doit pas précipiter par l'ammoniaque. Ce procédé se prête encore au dosage de la quinine dans les sels commerciaux : les résultats sont exacts à 1 p. 100 près.

Dosage des matières minérales dans les produits caoutchoutés. — M. L. DE KONINGH (*Journ. of. Amer. Chem. Soc.* 1897. p. 952). — C'est un fait bien connu que l'on ne peut pas déterminer les matières minérales contenues dans les produits caoutchoutés, à l'aide d'une simple calcination, car les cendres ne représentent pas les matières minérales originales, ces dernières (carbonate de plomb, carbonate de chaux, etc), ayant été transformées partiellement en oxydes. Pour remédier à cet inconvénient, l'auteur propose la méthode suivante :

Mode opératoire. — 5 gr. de l'échantillon finement divisé sont traités, dans un vase couvert, par 50 cc d'HCl concentré, et, après une digestion d'une heure, le tout est chauffé à 70 degrés pendant une autre heure. On ajoute alors 50 cc. d'eau et l'on filtre. Le lavage à l'eau bouillante, qui suit, prend quelque temps, car le traitement à l'acide produit une énorme dilatation du caoutchouc ; cependant, le lavage est ordinairement complet, lorsqu'on a passé un litre d'eau. Le résidu est ensuite transvasé du filtre dans une capsule de porcelaine préalablement tarée. On le dessèche ensuite au bain-marie, puis au bain d'air à 105 degrés pendant 3 heures, on laisse refroidir et on pèse. La différence donne les cendres solubles. Le reste des cendres est alors obtenu par calcination.

Avant de commencer ce dosage, l'auteur recommande de s'assurer que l'acide concentré ne dissout aucune matière organique. Si ce cas se produisait, les produits organiques dissous pourraient être dosés par le permanganate de potasse, après addition de sulfate de magnésie, destiné à neutraliser les effets de HCl présent.

P. T.

Dosage de l'acide acétique dans un mélange de sels minéraux. — M. BLOUNT (*The Analyst,* décembre 1897,

p. 309). — L'auteur a eu l'occasion de déterminer l'acide acétique contenu dans un mélange composé de magnésie, de chlorure de magnésium et d'acétate de plomb ; la quantité de ce dernier composé était relativemeut faible. L'analyse d'un semblable mélange présente certaines difficultés.

L'auteur a d'abord essayé d'éliminer le chlore au moyen de l'argent et de déterminer ensuite l'acide acétique dans le filtrat. La principale difficulté était de trouver un dissolvant convenable, car le mélange n'était pas entièrement soluble dans l'eau ; AzO^3H ne pouvait être employé, car la séparation de cet acide de l'acide acétique n'est pas facile ; HCl, d'un autre côté, exige une trop grande quantité d'argent pour sa précipitation ; d'autre part, le traitement par la soude caustique ou son carbonate doit être éliminé, à cause de la grande quantité de magnésie, d'hydrate de magnésie, d'oxyde de plomb, car un tel précipité entraîne avec lui une certaine proportion de sels solubles. L'emploi de SO^4H^2 est préférable, et l'auteur a imaginé un premier procédé en se servant de ce dissolvant et en opérant de la façon suivante :

Le mélange est dissous à froid dans SO^4H^2, le chlore précipité par le sulfate d'argent, et, après filtration, on distille le liquide filtré et on reçoit le produit de la distillation dans de l'eau de baryte. L'excès de ce dernier réactif est éliminé par CO^2, et la solution contenant l'acétate de baryte est évaporée à sec ; le résidu sert à déterminer l'acide acétique. Mais, par cette méthode, on trouve un résultat trop faible. Cela tient à ce que l'acétate d'argent, sel relativement peu soluble, ne peut-être séparé complètement d'une grande quantité de chlorure d'argent, à moins d'employer une assez forte proportion d'eau, ce qui rend la distillation très incertaine et fort ennuyeuse. La séparation par le sel d'argent doit donc être abandonnée. Le procédé adopté en dernier lieu par l'auteur repose sur la solubilité de l'acétate de soude dans l'alcool. Le mélange, qui contient de la magnésie, du chlorure de magnésium, de l'acétate de plomb et les produits provenant de leur réaction les uns sur les autres, est distillé avec un excès de SO^4H^2, et la distillation poussée jusqu'au point où l'acide commence à dégager des fumées blanches ; cette condition est nécessaire pour être certain de chasser complètement l'acide acétique. Le produit de la distillation est reçu dans un léger excès de soude caustique. A la fin de l'opération, le récipient contient donc du chlorure de sodium, de l'acétate de soude, un peu de sulfate de sodium et un excès de soude caustique. Ce mélange est évaporé à un très petit volume, mais non à sec, on y ajoute de l'alcool absolu, on agite, on filtre et on lave à l'alcool absolu. La solution alcoolique contient l'acétate de soude et la soude caustique ; cette dernière peut-être éliminée entièrement par CO^2 et, après filtration, le filtrat évaporé donne l'acétate de sodium. Ce dernier cependant contient encore

une très petite quantité d'impuretés, qui peuvent être négligées dans une analyse ordinaire; mais, pour une opération absolument exacte, il est nécessaire de traiter à nouveau cet acétate dans une petite cornue avec un excès de SO^4H^2, et de recevoir les produits de la distillation dans l'eau de baryte. Après précipitation par CO^2, on filtre et évapore la solution à sec, le résidu est constitué par de l'acétate de baryte absolument pur, du poids duquel rien n'est plus facile que de déduire l'acide acétique.

Cette dernière méthode a été expérimentée sur des mélanges connus à l'avance et a donné des résultats absolument exacts. Elle est également applicable dans un mélange qui peut contenir AzO^3H. Dans ce cas, il est préférable de réduire celui-ci à l'état d'ammoniaque et de procéder ensuite de la façon qui vient d'être indiquée. H. C.

Nouveau réactif de l'ammoniaque. — M. E. RIEGLER (*Chem. Zeit.*, 1897, p. 307). — Le réactif de Riegler, à base de diazoparanitraniline, précédemment indiqué par cet auteur pour le dosage de l'acide urique (1) peut être utilisé comme nouveau réactif de l'ammoniaque, d'une sensibilité extraordinaire, que l'ammoniaque soit à l'état de sels ou de liberté, ou à l'état d'azote dans certains corps organiques pouvant dégager cet azote à l'état d'ammoniaque par les alcalis.

La préparation du réactif est la même que celle indiquée antérieurement, si ce n'est le remplacement de SO^4H^2 par HCl. On chauffe 1 gr. de paranitralinine avec 20 cc. d'eau et 2 cc. d'HCl, on étend avec 160 cc. d'eau. Quand tout est dissous, et après refroidissement, on ajoute 20 cc. d'une solution de nitrite de soude à 2,5 p. 100. Le réactif se conserve longtemps ; s'il vient à se troubler, il suffit de le filtrer pour l'employer.

10 à 15 gouttes de ce réactif dans 10 cc. d'une liqueur à essayer donnent, lorsqu'on ajoute ensuite goutte à goutte de la lessive de soude, une coloration rouge-jaune, qui apparaît en quelques instants sous forme de flocons. Suivant la quantité d'ammoniaque, la coloration varie du jaune clair au rouge, jaune et au rouge En acidifiant par SO^4H^2, la coloration disparaît, et il se forme un dépôt cristallin au fond du verre à expérience. Ce dépôt, vu au microscope, est formé de prismes en forme d'aiguilles, de couleur jaune. Ces petits cristaux se dissolvent dans l'alcool, et la solution donne, par quelques gouttes de soude, une coloration violette. Toutes les matières azotées organiques qui sont susceptibles de dégager de l'ammoniaque sous l'action des bases fortes donnent cette réaction, notamment les albuminoïdes et certains alcaloïdes.

C. F.

(1) *Annales de chimie analytique*, 1897, p. 373.

Dosage de la morphine dans l'opium. — MM. MONTEMARTINI et TRASCIATTI (*Gazzetta chimica italiana*, 1897, p. 302). — Les auteurs font, d'abord, dans un mémoire de 32 pages, la critique des divers procédés employés pour le dosage de la morphine dans l'opium ; puis, ils donnent le procédé suivant :

Faire macérer pendant une heure, dans un mortier, 10 gr. de poudre d'opium séchée à 100 degrés avec 90 à 100 cc. d'une solution de chlorure de sodium à 20 p. 100 ; agiter fréquemment ; jeter sur un filtre pouvant contenir tout l'opium ; laisser égoutter ; comprimer légèrement avec une baguette de verre aplatie à son extrémité ; reprendre le marc et le faire macérer de nouveau dans le mortier avec 50 cc. de la même solution de chlorure de sodium ; au bout d'une heure, filtrer et recommencer cette série d'opérations, jusqu'à ce que le liquide passe incolore (l'épuisement sur filtre ne peut être complet ; les macérations successives au mortier sont indispensables) ; évaporer au bain-marie les liquides réunis et sécher le résidu à l'étuve pendant une heure ou deux ; épuiser la masse par l'alcool absolu bouillant, ajouté par petites portions (on emploie de 300 à 350 cc.) ; évaporer à siccité la solution alcoolique et mouiller le résidu avec 15 cc. d'eau légèrement ammoniacale ; après vingt-quatre heures de contact, jeter le tout sur un filtre taré ; laver à l'eau morphinée, jusqu'à ce que le liquide passe incolore ; sécher à 100 degrés ; laver au chloroforme ; sécher de nouveau à 100 degrés et peser ; la morphine obtenue est légèrement jaunâtre et donne de 0,15 à 0,22 p. 100 de cendres.

A. D.

Propriétés et réactions des acides du pétrole. — M. K. V. KARITSCHKOFF (*Bulletin de la Société physico-chimique russe*, 1897, p. 646). — Ces acides sont des dérivés des carbures du pétrole. Ils ont une densité de 0,961 à 15-20 degrés et passent sans décomposition à la distillation sous une pression de 100 mm. On les obtient ainsi incolores et presque inodores. SO^4H^2 les dissout et l'addition d'eau les reprécipite inaltérés.

Le soufre se dissout également dans ces acides, mais une addition d'alcool ou d'une lessive alcaline peut le précipiter totalement de sa dissolution.

Au point de vue de la solubilité, leurs sels se divisent en trois groupes :

1° Les sels solubles dans l'eau, peu ou pas solubles dans les carbures (sels de potassium, de sodium, d'argent) ;

2° Les sels peu solubles dans l'eau et insolubles dans les carbures (sels de baryum, de strontium, de calcium, de magnésium) ;

3° Les sels insolubles dans l'eau et solubles dans les carbures (sels des métaux lourds et d'aluminium).

Le sel de cuivre, récemment précipité, est bleuâtre, il verdit par

la dessiccation et devient facilement soluble dans la benzine, qu'il teinte en vert foncé. Les sels blancs de zinc, de plomb, de mercure, donnent des solutions jaunes dans la benzine. Il est probable que les carbures benzéniques entrent en combinaison avec ces composés, car ceux-ci retiennent toujours avec persistance des traces de ces carbures.

La coloration verte de la solution du sel cuivrique dans la benzine, grâce à son extrême intensité, peut servir à constater qualitativement la présence de ces acides dans les savons, car, bien que les sels de cuivre des acides gras colorent également en vert pâle la benzine, la teinte obtenue avec le sel de cuivre des acides du pétrole est incomparablement plus intense. F. S.

Emploi de la glycérine dans l'analyse des beurres. — M. le Dr VAN RYN (*Annales de Pharm., de Louvain* 1897, p. 542). — On sait que le dosage des acides volatils est un de ceux qui sont les plus utiles dans l'analyse des beurres. Or, la saponification en présence de l'alcool, telle qu'elle se pratique habituellement, présente des inconvénients, et en particulier la formation d'éthers volatils et la difficulté qu'il y a de chasser les dernières traces d'alcool. Ces inconvénients sont évités en substituant la glycérine à l'alcool, comme Leffmann et Beam l'ont déjà proposé (1) L'auteur a employé ce mode de saponification. Il opère de la manière suivante :

On pèse 5 gr. de beurre sec et filtré, dans un ballon de 300 cc. environ et on y ajoute 20 cc. de glycérine, 2 cc. de soude caustique à 50 p. 100 et quelques morceaux de pierre ponce. On chauffe fortement sur une toile métallique, en secouant sans cesse, jusqu'à ce que toute l'eau soit évaporée et que la mousse ait disparu. On chauffe encore durant 15 à 20 minutes à l'aide d'une petite flamme, sans agiter. De cette façon, on obtient une solution limpide des savons. Quand elle s'est un peu refroidie, on l'étend avec 90 cc. d'eau chaude. Après addition de 50 cc. de SO^4H^2 dilué (25 cc. de SO^4H^2 par litre), on distille 110 cc., pendant un temps qui doit être compris entre 30 et 40 minutes, on filtre et on titre comme d'habitude.

L'opération est très rapide ; il faut environ 5 minutes pour évaporer l'eau. La dissolution des savons dans l'eau chaude se fait presque instantanément, parce qu'ils sont toujours dissous dans la glycérine encore chaude : l'opération entière peut être terminée en une heure et demie.

Les nombres obtenus par la saponification glycérique offrent une grande concordance avec ceux que donne la saponification alcoolique; aussi, l'emploi de la première méthode doit-il être recommandé pour son exactitude et sa rapidité. X. R.

(1) *The analyst.* 1891, p. 153.

Nouveau butyromètre centrifuge ou contrôleur belge. — M. BASÈQUE (*Bull. Assoc. Belge des Chim.*, octobre 1897). — Des expériences faites avec soin ont démontré l'inexactitude des procédés consistant à essayer le lait en prenant pour base le *volume de la crème*, car toutes les crèmes ne contiennent pas toujours la même proportion de beurre ; il est préférable d'adopter une méthode reposant sur l'appréciation de la richesse du lait en *beurre*.

La méthode que propose M. Basèque n'est pas nouvelle ; elle n'est autre chose qu'un mode nouveau d'application de l'acido-butyrométrie.

Les butyromètres dont il se sert sont de petites bouteilles à col long, étroit, gradué avec grande précision de 0 à 80. Chaque division indique 1 hectogramme de beurre par 100 kilogr. de lait.

Mode opératoire. — On prépare un mélange à volumes égaux d'alcool amylique et d'HCl ; ces deux liquides doivent se mêler sans se séparer.

On prend, avec une pipette spéciale, 4 cc. de ce mélange, qu'on introduit dans le butyromètre ; d'autre part, on prend, avec une autre pipette, exactement 20 cc. du lait à essayer, après avoir pris la précaution de l'agiter, et on les introduit dans le butyromètre ; on agite ; on ajoute ensuite, avec une troisième pipette, 12 cc. de SO^4H^2, en ayant soin d'agiter légèrement le butyromètre, de manière à éviter que l'acide ne s'accumule en un même point et n'y détermine la carbonisation d'une partie du beurre ; on bouche ; on agite ; on débouche pour laisser échapper le gaz ; on rebouche, et on agite de nouveau, jusqu'à dissolution de la caséine ; on remplit le butyromètre, jusqu'au haut du goulot, avec un mélange à volumes égaux de SO^4H^2 et d'eau, et on le place dans un bain d'eau à 70 degrés, jusqu'à ce que les autres échantillons soient prêts pour le turbinage ; on dispose alors les butyromètres dans un appareil centrifuge, qu'on soumet, pendant une minute, à une vitesse de 800 tours (pour les laits pauvres et les laits écrémés, il faut turbiner pendant quatre à cinq minutes) ; après le turbinage, le beurre se trouve rassemblé dans le goulot des butyromètres, où il forme une colonne ambrée, tranchant nettement sur le liquide brun-noirâtre sous-jacent ; en attendant la lecture, on replace les butyromètres dans le bain d'eau chaude à 70 degrés.

La partie inférieure de la colonne ne correspondant presque jamais au 0 de la graduation, on évalue la richesse en faisant la différence entre les chiffres indiqués par les deux ménisques.

La lecture peut être faite le lendemain ; il suffit de placer le butyromètre dans le bain chaud, afin de fondre le beurre.

Si la colonne de beurre n'est pas claire, ou s'il reste, au bas du goulot, un anneau blanc irrégulier ou dépassant un millimètre et demi d'épaisseur, l'opération est à recommencer ; cet accident est

dû à une agitation insuffisante du butyromètre ou à l'impureté des produits employés.

La méthode de M. Basèque est simple, économique, rapide et exacte. Il est clair qu'en opérant sur une prise d'essai de 20 cc., la légère erreur qui peut être commise en mesurant ce volume de lait a moins de gravité que si l'on opérait avec un volume moindre.

D'un autre côté, en opérant sur un volume de lait relativement considérable, le volume de beurre séparé permet de donner aux divisions du goulot un écartement tel que la lecture se fait avec précision et facilité.

Les divisions du butyromètre de M. Basèque, auquel il donne le nom de *contrôleur belge*, sont telles qu'on peut apprécier les quarts de degré et indiquer les richesses à moins de 25 gr. près par 100 litres de lait. Il n'en est pas de même lorsqu'on opère sur des échantillons de moins de 20 cc., car on ne peut rétrécir indéfiniment le diamètre du goulot du butyromètre, sans s'exposer à ce que les effets de la capillarité nuisent à la libre circulation du liquide.

L'emploi d'une quantité restreinte de SO^4H^2 contribue encore à assurer la précision de la méthode de M. Basèque ; en effet, des quantités trop considérables d'acide ont l'inconvénient de carboniser une partie des éléments du lait, et particulièrement le beurre ; en réduisant la quantité de SO^4H^2 et en l'introduisant avec précaution dans le butyromètre, on évite la carbonisation du lait et on obtient des résultats concordant avec ceux que donne la méthode chimique par pesées.

Recherche de la margarine dans le beurre. — M. P. SOLTSIEN (*Pharm. Zeit.* 1897, 42, p. 837). — La recherche de l'huile de sésame au moyen de HCl et du furfurol, qui a été proposée récemment comme un criterium de la présence de la margarine dans le beurre, est entachée d'erreur, d'après P. Soltsien, car, à froid comme à chaud, le mélange pur d'HCl (D = 1.19) et de furfurol donne déjà la coloration rouge annoncée comme caractéristique, ou plutôt, une coloration très analogue à celle produite par la présence d'une petite quantité d'huile de sésame. Elles diffèrent l'une de l'autre en ce que la première se produit plus lentement et prend l'aspect d'une solution de permanganate de potasse, puis finalement prend une coloration stable plus bleuâtre qu'une solution de permanganate.

C. F.

Recherche de la gélatine dans la crème. — M. A. W. STOKES (*The Analyst*, décembre 1897, p. 320). — Il arrive fréquemment, et principalement en été, que la crème est additionnée de gélatine pour lui donner de la fermeté et une appa-

rence de richesse. Il est très difficile, pour ne pas dire impossible, de déceler cette fraude, et aucune méthode n'a été publiée sur ce sujet. Dans une semblable recherche, il est nécessaire de précipiter les matières protéiques ; mais, dans la précipitation de ces dernières, la gélatine est entraînée, et il est ensuite matériellement impossible de la déceler. D'un autre côté, la majeure partie des réactifs employés à la précipitation des matières protéiques précipitent aussi la gélatine.

La méthode suivante, que l'auteur a imaginée, réussit très bien et permet de déceler la moindre trace de gélatine.

On dissout d'abord un peu de mercure dans deux fois son poids d'AzO^3H de densité 1.42 ; après dissolution, on dilue à 25 fois le volume obtenu, avec de l'eau distillée. A environ 10 cc. de cette solution, on ajoute un volume égal de la crème à essayer et environ 20 cc. d'eau froide. Le mélange est agité vigoureusement et abandonné à lui-même pendant cinq minutes, puis on filtre. S'il existe une quantité assez notable de gélatine, il est impossible, par la filtration, d'obtenir un liquide clair. On ajoute à la totalité, ou à une partie du liquide filtré, un égal volume d'une solution aqueuse saturée d'acide picrique ; il se forme immédiatement un précipité jaunâtre plus ou moins abondant, suivant la quantité de gélatine. Cet essai doit être fait entièrement à la température ordinaire, et, si le réactif est préparé d'avance, l'opération ne demande pas plus de dix minutes.

La solution d'acide picrique permet de déceler la présence d'une partie de gélatine dans 10.000 parties d'eau. Le procédé précédemment décrit permet également de rechercher la gélatine dans le lait, mais cette falsification est peu fréquente. H. C.

Constantes physiques et chimiques des huiles d'olive et de sésame. — (*Oil and Colouring Journ.*, 1898, p. 128).

	Huile d'olive	Huile de sésame
	—	—
Densité de l'huile à 15 degrés.	0,916	0,921 à 0,924
Densité des acides gras à 100 degrés	0,842 à 0,844	—
Indice de saponification. . .	191 à 196	190
— — des acides gras.	—	199,3
Indice d'iode.	92,8	106 à 111
— des acides gras.	86,1 à 90,2	109 à 112
Point de fusion des acides gras.	23° à 24°	26°
Point de solidification des acides gras	21° à 24°	26° à 29°
Indice de réfraction. . . .	1° à 2°	+ 17° à 18°
Déviation polarimétrique . .	0°,6	+ 9°

Essai de l'élaïdine.	Masse jaune	Sirop brun foncé
Essai de Baudoin.	Rouge brun	Rose cramoisi
Essai de Tocher.	—	Pourpre
Essai à la goutte (SO^4H^2). . .	Jaune	Rouge clair
Conductibilité électrique. .	Mauvaise	Bonne

P. T.

Analyse des fruits confits et produits analogues. — MM. A. BIANCHI et O. SÉVÉRINI (*Annales du laboratoire chimique des Jouanes de Rome*). — S'il s'agit de fruits, quelle qu'en soit la nature ou l'état, on en prend un poids déterminé, variable avec la quantité plus ou moins grande de matière sucrée supposée ; on le mélange, dans un mortier, avec un peu d'eau chaude, tenant en suspension une petite quantité de carbonate de chaux, pour saturer les acides organiques libres. La bouillie obtenue est versée dans un ballon taré de 200 ou de 500 cc., et abandonnée au repos pendant vingt-quatre heures à la température ordinaire, afin que tout le sucre se dissolve et qu'éventuellement, si la solution renferme du dextrose, celui-ci acquière son pouvoir rotatoire propre. On complète alors le volume et on ajoute une quantité d'eau égale à 6 p. 100 du poids des fruits ; on agite pour obtenir une masse homogène, que l'on filtre sur toile avec expression (l'eau ajoutée correspond au volume moyen de la substance insoluble des fruits).

S'il s'agit de sirop, on le dilue simplement plus ou moins, suivant sa teneur en sucre, et on abandonne la solution au repos pendant vingt-quatre heures.

Au bout de ce temps, on prélève 50 cc. de liqueur sucrée, qu'on introduit dans un ballon de 100 cc., on intervertit suivant la méthode ordinaire (addition de 5 p. 100 d'HCl de densité 1,1 ; digestion pendant quinze minutes à 70 degrés) ; on neutralise après refroidissement avec de la potasse à 12 p. 100. D'autre part, dans un autre ballon de 100 cc., on introduit 50 cc. de la liqueur sucrée ; dans les deux ballons, on verse quelques gouttes d'une solution aqueuse de tannin pour clarifier, puis du sous-acétate de plomb, jusqu'à cessation de précipité, et l'on complète le volume avec une solution de sulfate de soude.

On agite vivement, on filtre après un repos de quelques instants ; il faut avoir soin de couvrir l'entonnoir, afin d'éviter l'évaporation du liquide.

Les liquides filtrés sont examinés au saccharimètre et à la liqueur de Fehling ; on obtient ainsi le dosage du saccharose, du glucose et du sucre interverti.

Il faut avoir soin de tenir compte de la quantité de sucre normalement contenue dans les fruits ; ces quantités sont approximativement les suivantes : prunes, 10,50 p. 100 ; cerises, 10 p. 100 ; pêches, 9,30 p. 100 ; figues, 8,52 p. 100 ; abricots, 5 p. 100 ; poires, 4,80 p. 100.

Suivent des exemples d'analyses et des tableaux indiquant de nombreux résultats.

A. D.

Dosage du sucre et de l'acide phénique dans les savons. — M. HURST (*Oil and Colourman's. Journ.*, 1897, p. 1997).— *Dosage du sucre.*— Le sucre est présent quelquefois dans les savons de toilette transparents. Pour doser cet élément, on pèse 5 gr. de savon, que l'on dissout dans l'eau, on décompose par un léger excès d'HCl. Les acides sont filtrés et lavés avec un peu d'eau chaude, les eaux de lavage étant ajoutées au filtrat. On fait bouillir ce dernier 5 à 10 minutes et on titre par la solution cupro-potassique.

Dosage de l'acide phénique. — On dissout 5 gr. de savon dans l'eau et on rend alcalin par la soude caustique, puis on agite avec de l'éther dans un entonnoir à séparation. On laisse reposer, on fait écouler le liquide aqueux et on ajoute du chlorure de sodium afin d'éliminer le savon, on filtre et on lave à l'eau salée. On complète le filtrat et les eaux de lavage à un litre. On prélève 500 cc. ; on rend légèrement acide par SO^4H^2 dilué, et un peu d'eau bromée est ajoutée, jusqu'à apparition d'une faible coloration jaune. La quantité ajoutée est notée.

On titre ensuite l'eau bromée de la manière suivante : 5 gr. de bon savon sont dissous avec 0,5 d'acide phénique, et cet échantillon est traité comme le premier. La quantité d'eau bromée ajoutée correspond donc à 0,5 d'acide phénique, ce qui permet de calculer ce dernier dans l'échantillon à analyser.

P. T.

Analyse des poudres de réglisse. — M. O. KINZEY (*Amer. Journ. of. Pharm.*, 1898, p. 23). — La valeur des extraits de réglisse, dépend surtout de la quantité de glycyrrhizine présente.

L'auteur a reconnu que la méthode suivie ordinairement, pour le dosage de la glycyrrhizine, a le défaut de dissoudre partiellement les matières amylacées, lesquelles bouchent les pores des filtres et retardent beaucoup le dosage.

Il propose la méthode d'analyse suivante :

Humidité. — On pèse dans un creuset de porcelaine environ un gr. d'extrait et on dessèche à 100-110 degrés.

La perte de poids donne la quantité d'eau présente.

Cendres. — Le résidu provenant de l'opération précédente est calciné au rouge sombre sur un bec Bunssen, jusqu'à poids constant.

Matières insolubles. — 1 gr. de l'extrait est épuisé par 25 cc. du dissolvant suivant :

Eau ammoniacale. . . .	40 cc.
Alcool officinal. . . .	240 cc.
Eau	720 cc.

Le mélange d'extrait et de dissolvant est agité à intervalles rapprochés pendant une heure, puis on laisse reposer pendant 12 heures. Le liquide surnageant est alors décanté sur un filtre taré, et le résidu est traité de nouveau par 5 cc. du dissolvant. On laisse reposer, puis on décante comme précédemment. Finalement, on passe les matières insolubles sur le filtre et on lave jusqu'à obtention d'un filtrat incolore. Le résidu est desséché à 100-110 degrés, puis pesé.

Glycyrrhizine. — Le filtrat obtenu dans l'opération précédente est acidifié avec SO^4H^2 dilué, qui précipite la glycyrrhizine en flocons brun foncé, qui se rassemblent par le repos. On filtre sur un filtre taré, on lave avec de l'eau légèrement acidulée avec de l'acide acétique, jusqu'à élimination complète de SO^4H^2 ; puis on dessèche à une température maxima de 105 degrés, la glycyrrhizine se décomposant au-dessus.

Le tableau suivant représente la composition de plusieurs échantillons de poudres de réglisse d'origine diverse.

Origine	Humidité	Cendres	Matières insolubles	Glycyrrhizine
Espagne	6,52	3,70	36,52	6,40
Grèce	6,26	8,18	22,06	14,39
Espagne	5,00	5,51	25,54	10,75
Amérique	5,62	6,79	12,27	7,63
Espagne	7,08	6,52	29,20	5,28
Id.	6,96	6,56	20,35	10,41
Grèce	6,71	7,82	9,65	18,59
Id.	7,96	5,77	15,21	8,90
Id.	8,25	5,54	7,40	27,78
Id.	8,46	4,67	19,41	9,50
Id.	9,19	6,76	11,12	8,94
Id.	5,78	7,49	3,95	11,63

P. T.

Dosage du chlore, du brome et de l'iode dans les eaux salines. — MM. PERCY et E. RICHARD (*Chemical News*, 17 décembre 1897, p. 293). — Plusieurs méthodes ont été imaginées pour la séparation et le dosage des halogènes dans un mélange des trois ; nous rappellerons, entre autres, la méthode de Vortmann, qui recommandait de faire bouillir un volume connu d'une solution contenant les trois halogènes avec du bioxyde de manganèse pur et de l'acide acétique. Dans ces conditions, tout l'iode se trouvait éliminé au bout de quelques instants d'ébullition ; le chlore et le brome pouvaient ensuite être déterminés dans la so-

lution restante au moyen d'une solution titrée d'azotate d'argent décinormale. Dans un autre volume connu de solution, on faisait bouillir, en présence de peroxyde de plomb et d'acide acétique, pour éliminer le brome et l'iode; la détermination du chlore s'opérait ensuite avec la solution d'argent : par différence avec les premiers résultats, on déterminait le brome.

Ce procédé donne de très bons résultats lorsque les trois halogènes sont en proportion assez notable l'un par rapport à l'autre; mais, dans l'examen de certaines eaux salines, on rencontre presque toujours le chlore en quantité très notable par rapport au brome et à l'iode, et le rapport se trouve généralement comme 2000 ou 1000 est à 1. Dans ces conditions, la détermination du brome et de l'iode par différence donne une trop petite valeur pour que l'on puisse compter sur des résultats exacts. Les auteurs ont eu l'occasion d'examiner un certain nombre d'échantillons d'eaux, qui se trouvaient dans ce cas, et ils ont adopté une méthode qui leur a donné de très bons résultats. Leur manière d'opérer a été la suivante :

On détermine d'abord la quantité totale des trois halogènes, au moyen du nitrate d'argent, dans un volume de solution assez considérable. L'iode est ensuite déterminé par traitement de 250 cc. ou 500 cc. de l'eau à examiner avec de l'eau oxygénée et de l'acide acétique; on laisse la réaction s'opérer pendant une heure environ; puis on extrait, dans un entonnoir à robinet, au moyen du chloroforme, l'iode mis en liberté; le chloroforme est ajouté par petites portions, jusqu'à ce qu'il reste incolore, et toutes les diverses portions employées sont réunies. Le dissolvant est ensuite lavé à l'eau pure, pour éliminer toute trace d'eau oxygénée qu'il peut dissoudre également, puis on titre l'iode libre avec une solution d'hyposulfite de soude titrée.

Pour doser le brome, on traite la liqueur débarrassée de l'iode par quelques gouttes d'eau de chlore, en évitant de mettre un excès de ce dernier réactif; on extrait le brome libre par le chloroforme, comme dans le cas précédent; on lave à l'eau pure le dissolvant pour éliminer le chlore en excès et on dose le brome en additionnant la liqueur chloroformique de quelques cristaux d'iodure de potassium et titrant à l'hyposulfite.

On a donc ainsi, d'une façon directe, le brome et l'iode, et, comme on connaît la quantité totale des trois, le chlore se détermine par différence.

Ce procédé, d'une très grande exactitude, convient particulièrement pour l'examen des eaux salines où la quantité des halogènes est relativement petite. H. C.

BIBLIOGRAPHIE

Guide pratique pour l'analyse des urines, par G. Mercier (procédés de dosage des éléments de l'urine, tables d'analyse, recherches des médicaments éliminés par l'urine). *2e édition.* 1 vol. de 220 p., avec 44 fig. et 4 planches en couleur (J.-B. Baillière, éditeur, prix cartonné 4 francs).— Ce petit volume est déjà bien connu de nos lecteurs, qui savent avec quelle compétence M. Mercier l'a écrit. Il en donne aujourd'hui une deuxième édition, dans laquelle on retrouve la précision, la clarté et surtout les qualités pratiques qui avaient fait apprécier la première.

De tous les sujets de chimie biologique, aucun n'a peut-être été aussi souvent traité que l'*urine*. C'est que, chaque jour, médecins, pharmaciens, chimistes sont obligés d'y avoir recours.

Cependant, en général, la partie analytique est trop souvent laissée dans l'ombre. Aussi, quand un médecin, un pharmacien, un chimiste ont besoin de renseignements concis ; quand ils veulent avoir, dans le temps très court dont ils disposent, toutes les données indispensables pour mener à bonne fin une analyse d'urine, il leur faut consulter de trop nombreux documents.

L'accueil fait à la première édition de ce guide pratique prouve qu'il répondait à un véritable besoin.

L'*analyse de l'urine* y est décrite sous cinq grandes divisions : 1° *Les Caractères généraux* ; 2° *Les Eléments normaux* ; 3° *Les Eléments pathologiques* ; 4° *L'Examen microscopique* ; 5° *Les Principes accidentels* (médicaments, etc.) M. Mercier consacre ensuite un paragraphe spécial à l'action de l'acide azotique sur l'urine et termine par quelques *conseils* et *remarques pratiques*.

Parmi les nombreux procédés de recherche ou de dosage, il indique les plus faciles à mettre à exécution, ceux qui donnent les meilleurs résultats dans la pratique journalière, mais sans jamais sacrifier l'exactitude à la rapidité des opérations. Il dresse pour le sucre (liqueur de Fehling et saccharimètre), de même que pour l'urée, des tables très complètes permettant de supprimer tout calcul, qui rendront de réels services, puisque les erreurs de calculs sont évitées en même temps qu'on obtient une grande économie de temps.

La Deuxième Édition comporte d'importantes additions, parmi lesquelles nous citerons : le *dosage de l'acide urique* à l'état d'urate d'argent ; la *description des nouveaux uréomètres*, la *recherche* et la différenciation de la *propeptone* ou *hémialbuminose* ; la *recherche de la bile* par la réaction de Jolles ; le dosage de l'*azote total*, et un aperçu sur les principaux *rapports d'échange*. X. R.

Guide pratique du chimiste métallurgiste et de l'essayeur, par L. Campredon. Un vol. gr. in-8 de 880 pages avec près de 150 figures ; Baudry et Cie, éditeurs. Prix : 30 francs. — Cet ouvrage, que nous avons parcouru avec un très grand intérêt, comble une véritable lacune en présentant un choix judicieux des meilleures méthodes de dosage préconisées soit en France, soit à l'étranger. Il contient une sélection des procédés les plus exacts et les plus rapides, sélection basée

sur des essais comparatifs nombreux et consciencieux, dont les résultats sont consignés en des tableaux très instructifs.

Notre attention s'est trouvée particulièrement fixée par la façon dont certaines questions fort importantes ont été développées. Il convient de citer, en première ligne, le chapitre traitant du prélèvement et de la préparation des échantillons ; problème, entre tous, délicat à résoudre, négligé malheureusement dans la plupart des ouvrages, et dont une solution trop souvent défectueuse est la cause de nombreuses contestations. L'essai des combustibles, présenté d'une façon très complète et très claire, mérite également d'être signalé.

Si nous passons à la partie analytique proprement dite, nous sommes frappé de l'ordre avec lequel sont disposées les matières de chaque chapitre. Tout d'abord, invariablement, les caractères analytiques du métal faisant l'objet du chapitre, puis les principes de sa métallurgie, la nomenclature de ses minerais, leurs essais par voie sèche, par voie humide (procédés gravimétriques, électrolytiques, volumétriques, colorimétriques) ; enfin, l'étude des produits métallurgiques, des alliages et des sous-produits. L'uniformité de disposition ainsi réalisée facilite beaucoup les recherches.

Le chapitre du fer appelle une mention spéciale : il contient un très grand nombre de bons et utiles renseignements essentiellement pratiques.

Nous regrettons seulement que l'auteur n'ait pas cru devoir réserver un chapitre spécial aux essais qualitatifs de voie sèche et de voie humide, et qu'il n'ait pas développé davantage la nomenclature des réactions caractérisant chaque métal. Tout cela, il est vrai, fait partie du domaine de l'analyse qualitative, tandis que M. Campredon a sans doute voulu se borner à l'étude de la docimasie seule. Il faut bien reconnaître, d'ailleurs, qu'un ouvrage qui ne donne prise à la critique que par les questions omises est une exception digne de tous les éloges. Nombreux, trop nombreux, hélas ! sont les traités émaillés d'erreurs et d'appréciations légèrement portées, sans contrôle et sans preuves. Nous sommes heureux de reconnaître que le *Guide du chimiste métallurgiste* a été longuement et consciencieusement préparé ; nous adressons à l'auteur nos éloges les plus sincères.

E. G.

Production électrolytique des composés chimiques, par Ad. Minet, 1 volume de l'Encyclopédie Léauté (Gauthier-Villars et Masson, éditeurs). Prix : 2 fr. 50.— Dans cet ouvrage, l'auteur s'occupe spécialement des applications industrielles de l'électrolyse à la production des composés chimiques, et divise son étude en deux parties.

La première partie comprend tout ce qui se rapporte à la chimie minérale et se subdivise elle-même en trois chapitres : 1° Electrolyse de l'eau, où, après avoir rappelé les recherches de MM. Berthelot, Duter, D. Tommasi sur ce sujet, M. Minet décrit divers procédés de production industrielle de l'hydrogène, ainsi que quelques types de voltamètres étalons ; 2° Electrolyse des acides et des bases ; 3° Electrolyse des sels, où une large part est réservée à l'électrolyse du chlorure de sodium et à la fabrication de la céruse, deux questions des plus importantes.

La deuxième partie renferme toutes les applications se rattachant à la chimie organique : Synthèse de l'alcool, purification et vieillissement artificiel des alcools, préparation des matières colorantes, tannage électrique, purification des jus sucrés ; telles sont les principales questions qui y sont traitées.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Liste des brevets d'invention relatifs à la chimie, demandés en France du 26 juillet 1897 au 9 septembre 1897 (1).

269 051. — 26 juillet 1897. — **Melfert.** — Procédé permettant d'obtenir un plus grand rendement d'hydrocarbures aromatiques et d'ammoniaque.

269.127. — 28 juillet 1897. — **Société chimique des usines du Rhône.** — Procédé de préparation de la sulfimide benzoïque (Saccharine).

269.175. — 29 juillet 1897. — **Rang.** — Nouveau système de générateur d'acide carbonique.

269.209. — 4 août 1897. — **Geschwind.** — Procédé de fabrication du mordant de rouille et en général des sels de peroxyde de fer.

269.730. — 18 août 1897. — **Sternberg.** — Perfectionnement dans la production de l'ammoniaque avec les résidus perdus dans l'extraction du sucre ou la fabrication de l'alcool avec les mélasses.

269.777. — 19 août 1897. — **Lennox.** — Procédé de séparation et de purification du nitrate d'ammoniaque.

269.836. — 26 août 1897. — **Bellot des Minières.** — Fabrication de l'ammoniure de cuivre en vase clos.

269.915. — 24 août 1897. — **Strecker.** — Procédé de fabrication de sels insolubles ou difficilement solubles, au moyen d'anodes métalliques, par l'électrolyse de solution aqueuses contenant chacune deux sels.

269.931. — 25 août 1897. — **Strecker.** — Procédé de fabrication d'oxydules et d'oxydes ou d'hydroxydules et d'hydroxydes par l'électrolyse.

270.338. — 9 septembre 1897. — **Sanderson.** — Perfectionnement dans la fabrication de la céruse.

(1) Communication de MM. Marillier et Robelet, Office international pour l'obtention des brevets d'invention en France et à l'étranger, 42, boulevard Bonne-Nouvelle, Paris.

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOI

Un chimiste expérimenté demande une place d'analyste dans un laboratoire ou un emploi dans les industries suivantes : toiles cirées, cuirs vernis, couleurs, vernis, caoutchouc.— *S'adresser aux bureaux du Journal.*

ERRATA. — Dans le numéro de janvier, page 18, 16e ligne de l'article : *analyse de la bauxite*, lire : « *on prélève 50 cc.* », au lieu de : « *510 cc.* »

Page 21, 8e ligne de l'article : *séparation du néodyme...*, lire : « *d'*AzO^3H *(D = 1,42)* » au lieu de : « *d'*AzO^3H *(D = 1,43)* ».

Le Gérant : C. CRINON.

Laval. — Imprimerie Parisienne L. BARNÉOUD et Cie, 8, rue Ricordaine.

TRAVAUX ORIGINAUX

Sur la séparation et le dosage de l'iode, du brome et du chlore ;

Par M. Ad. Carnot.

On a déjà proposé bien des méthodes pour le dosage de ces trois corps dans un mélange de sels haloïdes. Si je me décide à en présenter encore une nouvelle, c'est parce qu'elle me semble réunir des qualités de simplicité, de rapidité et d'exactitude, que l'on ne trouve pas ensemble dans les méthodes antérieures.

J'ai d'ailleurs utilisé les excellentes indications données par Frésénius (1) pour le dosage de l'iode, et j'ai mis à profit quelques observations de M. Dechan (2) et de M. Baubigny (3), relativement au brome.

La méthode est fondée sur les réactions suivantes : dans un mélange de chlorures, de bromures et d'iodures en dissolution, l'acide sulfurique chargé de vapeurs nitreuses peut déplacer entièrement l'iode à froid, sans agir en aucune manière sur les acides chlorhydrique et bromhydrique ; l'iode peut être alors entièrement dissous et enlevé par le sulfure de carbone. En ajoutant de l'acide sulfurique et de l'acide chromique, on n'isole le brome que très partiellement à froid, mais on peut réussir à l'isoler entièrement en chauffantau voisinage de 100 degrés pendant une demi-heure à une heure, puis laissant refroidir et dissolvant par le sulfure de carbone. Il n'y a mise en liberté, ni dans l'un ni l'autre cas, d'aucune trace de chlore ; le dosage de ce corps peut être fait ensuite par l'azotate d'argent.

Quant à l'iode, il est dosé volumétriquement par l'hyposulfite de sodium, ajouté dans le sulfure de carbone jusqu'à décoloration exacte ; pour le brome, on opère de même, en ajoutant d'abord de l'iodure de potassium, puis faisant disparaître exactement la coloration violette donnée par l'iode libre, au moyen de l'hyposulfite en solution titrée.

Une série d'expériences faites sur les proportions les plus variées de chlorure, de bromure et d'iodure ont montré la précision des résultats, moyennant l'observation des précautions qui vont être indiquées.

(1) Frésénius, *Tr. d'anal, chim. quantit.*, 6e édit. française, p. 406.
(2) *Chemic. Soc.*, t. XLIX, p. 682 ; *Bull. de la Soc. chim.*, t. II, p. 331 ; 1887.
(3) *Comptes rendus*, 2 nov. 1897, t. CXXV, p. 654 et *Annales de Chimie analytique*, 1897, p. 446.

1° *Iode*. — La solution neutre des sels, étendue à un volume de 200 cc. environ, est introduite dans un entonnoir à boule de 350 cc. à 400 cc. de capacité, bien fermé, à la partie supérieure, par un bouchon à l'émeri, et, à la partie inférieure, par un robinet de verre, à parois assez peu épaisses pour ne pas risquer de se fendre lorsqu'on chauffe au bain-marie.

On fait tomber dans la solution froide une dizaine de gouttes d'acide sulfurique saturé de vapeurs nitreuses (produites par la réaction de l'acide azotique concentré sur l'amidon), puis on verse de 10 cc. à 15 cc. de sulfure de carbone pur.

On fixe le bouchon de verre, et l'on agite vigoureusement et à plusieurs reprises ; on laisse alors le sulfure de carbone se réunir, on agite un peu pour faire tomber au travers du liquide les petites gouttelettes de sulfure qui sont restées attachées aux parois de la boule. Le sulfure de carbone est coloré en violet foncé, s'il y a une quantité notable d'iode, en violet clair, ou en rose, s'il y en a très peu ; il se distingue très aisément de la solution aqueuse, et remplit la partie inférieure de la boule et le tube fin jusqu'au robinet de verre. On ouvre doucement le robinet et l'on fait écouler le sulfure coloré sur un filtre de papier préalablement mouillé d'eau ; on ferme le robinet au moment où la solution aqueuse s'y présente. On ajoute de nouveau 10 cc. environ de sulfure de carbone et l'on agite comme précédemment ; le réactif n'est, en général, coloré que très faiblement par l'iode ; on fait tomber encore trois ou quatre gouttes d'acide sulfurique nitreux, et, après nouvelle agitation, qui ne doit produire aucun changement de teinte, si la première opération a été bien conduite, on laisse rassembler et l'on fait écouler le sulfure de carbone sur le même filtre, qu'on préserve de l'évaporation par une plaque de verre.

L'introduction de 2 cc. ou 3 cc. de sulfure de carbone et d'une ou deux gouttes d'acide sulfurique nitreux permet de recueillir les fines gouttelettes de sulfure qui peuvent être restées à la surface du liquide, de s'assurer que le déplacement de l'iode est complet et de balayer la petite quantité de sulfure faiblement coloré, contenue dans la voie du robinet de verre.

Le sulfure de carbone, réuni sur le filtre mouillé, est bien lavé à l'eau froide. Les premières eaux seules sont recueillies et ajoutées au liquide aqueux de la boule de verre pour la suite de l'analyse. En perçant le filtre, on fait passer le sulfure de carbone dans une petite fiole, fermée à l'émeri, avec 30 cc. environ d'une solution à 1/2 pour 100 de bicarbonate de sodium. On verse alors, au moyen d'une burette graduée, une solution d'hyposulfite de sodium titrée (décinormale ou centinormale), jusqu'à dé-

coloration complète du sulfure de carbone. On agite vigoureusement après chaque addition du réducteur. Le phénomène est très net, et l'exactitude des résultats est aussi complète que possible, non seulement en présence des chlorures, ainsi que l'avait observé Frésénius, mais aussi en présence des bromures.

2° *Brome.* — Pour doser le brome, on verse dans la boule de verre à robinet quelques centimètres cubes d'acide chromique à 10 pour 100 et 3 à 4 cc. d'acide sulfurique étendu de son volume d'eau ; on met aussitôt le bouchon à l'émeri et l'on ferme solidement la boule, qu'on place et qu'on laisse flotter dans un bain-marie à 100 degrés pendant une demi-heure à une heure. On la sort alors et on la laisse refroidir entièrement ; puis on introduit du sulfure de carbone, et l'on procède, comme je l'ai expliqué pour l'iode, par trois épuisements successifs. Le sulfure de carbone est reçu sur un filtre mouillé, puis lavé à l'eau froide, jusqu'à ce que celle-ci ne présente plus d'acidité.

On fait alors tomber le sulfure dans un flacon à l'émeri, où l'on ajoute un peu d'iodure de potassium en dissolution et 30 cc. de bicarbonate de sodium. On agite vigoureusement à plusieurs reprises. Le brome déplace une proportion équivalente d'iode, qui, devenue libre, donne au dissolvant une coloration violette beaucoup plus visible que ne l'était la teinte jaune brun produite par le brome. La détermination de l'iode se fait, comme précédemment par l'hyposulfite de sodium titré, et l'on n'a plus, pour connaître le poids correspondant du brome, qu'à multiplier le poids de l'iode par le coefficient 80/127.

3° *Chlore.* — La solution acide, dont on a enlevé l'iode et le brome et à laquelle on a réuni les premières eaux de lavage, est versée dans un vase à précipitation, étendue d'eau à 500 cc. environ, additionnée d'azotate d'argent, puis chauffée de façon à rassembler le chlorure. Le précipité se trouve coloré par un peu de chromate d'argent ; pour le purifier, on décante la liqueur après refroidissement et on la remplace par un peu d'eau chaude légèrement azotique ; on laisse encore refroidir, et on lave par décantation. Le chlorure d'argent, devenu complètement blanc, est reçu sur un filtre taré, puis séché et pesé avec les précautions habituelles.

Le dosage du chlore est, des trois, celui auquel on attache le moins d'importance dans la plupart des cas. Au lieu d'opérer comme je viens de le dire, on pourra presque toujours se contenter d'un dosage par différence, qu'un procédé volumétrique permet d'obtenir rapidement de la façon suivante :

On peut opérer sur la solution privée d'iode, provenant de la

première opération, et en faire deux portions : l'une est traitée en vue du dosage du brome, comme il vient d'être dit ; l'autre est précipitée par une quantité mesurée d'azotate d'argent titré ; on détermine ensuite l'excès d'argent en se servant de sulfocyanure comme solution titrée et d'alun de fer comme indicateur ; d'après le dosage du brome, on sait la quantité d'azotate d'argent qu'il a consommée et, par différence, on calcule aisément le chlore.

On peut aussi, surtout si les chlorures sont en proportion beaucoup plus grande que les iodures et bromures, ne prendre que 1/10 ou 1/50 de la solution neutre primitive, y ajouter du chromate de potassium comme indicateur, et verser, avec la burette graduée, de l'azotate d'argent titré jusqu'à apparition de la teinte rouge du chromate. Retranchant alors de l'azotate d'argent employé celui qui correspond au brome, on a celui qui a été précipité par le chlore.

Le chlore se trouve donc facilement dosé par l'un de ces procédés.

Le tableau suivant, montrant les résultats d'une série d'essais faits sur des proportions importantes ou, au contraire, très faibles de chacun des trois corps, permettra d'apprécier la précision à laquelle on arrive couramment par cette méthode.

Proportions mises en expérience.			Hyposulfite employé pour		Pesé	Elément retrouvé		
I.	Br.	Cl.	I.	Br.	Ag Cl.	I.	Br.	Cl.
mgr.	mgr.	mgr.	cc.	cc.	mgr.	mgr.	mgr.	mgr.
153,0	67,2	95,2	22,3	15,2	380	152,5	65,3	94,0
76,5	67,2	47,6	11,2	15,4	»	76,6	66,2	»
76,5	134,4	47,6	11,2	31,0	192	76,6	133,3	47,5
15,3	26,9	95,2	2,2	6,3	»	15,0	27,1	»
3,8	33,6	95,2	0,6	7,8	»	4,1	33,5	»
0,8	67,2	285,6	0,1	15,3	»	0,7	65,8	»
»	13,4	238,0	»	3,1	»	»	13,3	»
»	6,7	95,2	»	1,5	»	»	6,4	»
»	3,4	95,2	»	0,7	»	»	3,0	»
»	0,7	95,2	»	0,1	»	»	0,4	»
76,5	67,2	9,5	11,2	15,5	39	76,6	66,6	9,6
76,5	67,2	2,4	11,2	15,6	10	76,6	67,1	2,5

Pour une simple *recherche qualitative* de faibles quantités d'iodure et de bromure, en présence d'un grand excès de chlorure alcalin, on peut recommander la marche suivante :

1° Séparer l'iode dans un peu de la solution neutre par l'acide sulfurique nitreux et le rassembler dans quelques gouttes de sulfure de carbone. La coloration violette ou rose est extrêmement sensible.

2° L'iode ayant été éliminé, ajouter à la liqueur, placée dans un petit ballon, un peu d'acide chromique et d'acide sulfurique; puis chauffer jusqu'à ébullition, en plaçant à l'ouverture un papier jaune à la fluorescéine, dont M. Baubigny a fait connaître la préparation et la sensibilité pour des traces de brome. Les plus faibles quantités de brome seront révélées par la teinte rose caractéristique.

Analyse chimique et essais des combustibles.

Par M. L. Campredon.

Les combustibles industriels, et principalement la houille et le coke, présentent, suivant leur origine, leur nature, leur état physique, etc., une composition et des propriétés très différentes.

Il importe de déterminer la composition des combustibles pour s'assurer qu'ils sont bien appropriés à leur destination. En outre, il est très utile de procéder à divers essais en vue d'étudier la façon dont ces combustibles se comporteront au foyer.

On pourra donc avoir à effectuer, suivant le cas :

1° L'analyse chimique immédiate,

2° L'analyse chimique élémentaire,

3° Des essais spéciaux pour déterminer :

- A. Le pouvoir agglutinant des houilles,
- B. L'altération des houilles,
- C. La fusibilité des cendres de houille ou de coke.

4° La détermination du pouvoir calorifique.

PRÉLÈVEMENT, PRÉPARATION ET CONSERVATION DES ÉCHANTILLONS.

Les analyses les mieux faites et les essais les plus probants ne fourniront d'indications utiles qu'autant que les expériences auront porté sur des échantillons moyens, c'est-à-dire représentant fidèlement la composition du lot dont ils proviennent. Il est bien difficile de donner une règle précise pour la prise des échantillons ; le mode opératoire varie forcément avec l'importance, la disposition et la nature du lot à examiner.

Exemples.

1° *Charbons menus sur wagons.* — Généralement, la houille forme un talus. On prendra une pelletée au sommet, une pelletée au milieu et une pelletée au bas du talus.

2° *Charbons tout venants sur wagons.* — La prise sera faite, sur chaque wagon, au *prorata* de chaque sorte (menus, moyens et gros). Les échantillons prélevés seront ensuite préparés rationnelle-



ment suivant la méthode classique des partages successifs et on arrivera ainsi, par des broyages et des tamisages consécutifs, à obtenir une petite quantité de matière en poudre qui représentera, aussi bien que possible, le lot considéré.

PRÉCAUTIONS A OBSERVER.

A. Pour éviter les classements par ordre de densité, qui peuvent se produire dans les échantillons pulvérulents, on conservera la poudre dans des cristallisoirs de verre, en une couche de faible épaisseur.

B. Il ne faut pas oublier que presque toutes les houilles, surtout après dessiccation, sont hygroscopiques.

Certains charbons absorbent en 12 heures, à l'air humide, jusqu'à 5 et 6 p. 100 d'eau hygroscopique. Il faudra donc conserver les échantillons dans des exsiccateurs ou, mieux encore, on laissera les charbons dans des cristallisoirs recouverts d'une plaque de verre et on opèrera sur la matière non desséchée, en tenant compte, si c'est nécessaire, de la proportion d'humidité déterminée sur une portion de l'échantillon.

1° Analyse chimique immédiate.

C'est la détermination des groupes principaux de matières que l'on peut isoler par une opération simple, telle que la distillation, l'incinération, etc.

On obtient de la sorte la totalité des cendres, la totalité du carbone fixe, la totalité des matières volatiles, sans se préoccuper des proportions relatives de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et d'azote qui ont fourni les matières volatiles. On complète généralement l'analyse immédiate par le dosage de l'humidité, du soufre, etc.

A. — DOSAGE DE L'EAU HYGROSCOPIQUE OU HUMIDITÉ.

D'une façon générale, il suffit de chauffer à l'étuve entre 100 et 105 degrés un poids assez important de combustible en poudre grossière, *jusqu'à poids constant.*

On opèrera sur 10 grammes pour la matière en poudre fine et sur 100 grammes ou même 1 kilogramme pour la matière en poudre grossière ou en grains.

Observation. — Telle est la méthode générale qui donnera le plus souvent des résultats satisfaisants ; mais il arrive parfois qu'elle n'est pas applicable :

1° Parce que la houille perd des matières hydrocarbonées.

2° Parce que la houille s'oxyde.

On sera mis en garde contre ces deux inconvénients par la dif-

ficulté d'obtenir des poids constants après avoir chauffé pendant assez longtemps pour assurer la dessiccation, et on modifiera la méthode comme suit :

Dessécher la houille au bain-marie dans un courant d'hydrogène sec et retenir la vapeur d'eau entraînée dans un tube à boules contenant de l'acide sulfurique fort.

On imaginera facilement une petite installation pour cela (1).

On chauffe et on fait passer le courant d'hydrogène jusqu'à ce que l'on n'aperçoive plus de goutelettes d'eau dans le tube de dégagement ; on laisse refroidir l'appareil et on fait passer un courant d'air sec pour déplacer l'hydrogène, puis on pèse : la perte de poids du ballon, contrôlée par le gain de poids du tube d'absorption, représente la quantité d'eau contenue dans les 10 gr. de houille.

La teneur en eau hygroscopique dans les houilles varie de 0,5 à 10 et même 12 p. 100.

Ces teneurs élevées ont été observées fréquemment dans les charbons flambants d'Ecosse, d'apparence très secs ; elles sont dues sans doute à l'eau d'interposition.

A. — Détermination de la teneur en cendres.

Principe. — Brûler au contact de l'air la matière organique combustible de façon à obtenir un résidu composé de substances minérales fixes à la température du rouge vif.

Il ne faut pas oublier que l'incinération est en même temps un grillage des matières fixes que renferment les combustibles.

Modes opératoires. — L'incinération peut être faite de deux façons principales : soit sur un brûleur à gaz, soit au four à moufle.

Dans un cas comme dans l'autre, on prend 1 ou 2 gr. de houille en poudre très fine, que l'on introduit dans une capsule de platine ou de porcelaine, de forme plate.

On élève progressivement la température, de manière à éviter tout boursouflement brusque de la houille accompagné parfois de pertes par projection. Il faut chauffer assez lentement pour éviter la formation du culot de coke, dont la combustion serait ensuite très difficile.

Quand on opère sur un brûleur, on peut agiter fréquemment la matière avec un gros fil de platine.

Lorsqu'on ne distingue plus de points noirs, on pèse les cendres ; puis, à titre de vérification, on ajoute quelques centimètres

(1) Voir comme exemple : *Guide pratique du chimiste métallurgiste et de l'essayeur*, p. 140, fig. 107.

cubes d'alcool que l'on allume. S'il existe quelques particules de charbon, elles viennent à la surface et, en chauffant de nouveau, elles sont brûlées. On fait une seconde pesée.

Constance des résultats. — La teneur en cendres, pour un même échantillon, peut varier quelque peu pour les raisons chimiques suivantes :

1° Le carbonate de calcium que peuvent contenir les houilles est plus ou moins transformé en oxyde, sulfure, sulfate ou silicate ;

2° Les sulfates sont réduits en proportions variables à l'état de sulfures ;

3° Les sulfures perdent du soufre ou se transforment en sulfates, qui sont ensuite décomposés en produisant des oxydes.

L'intensité de la chaleur et la durée du chauffage sont les deux causes principales capables de modifier la composition des cendres. Le mieux, à notre avis, est de prolonger suffisamment l'action de la chaleur pour obtenir un grillage complet et pour assurer la décomposition totale des carbonates. Ceci ne suffit pas, cependant, pour assurer l'uniformité des résultats, à cause des réactions qui peuvent intervenir pendant les premières phases du chauffage et modifier la composition des cendres.

Pourtant, d'après Muck, ces diverses influences n'agissent pas d'une façon très sensible sur les résultats. Quand on opère sur des houilles dont la teneur en soufre est inférieure à 6 p. 100, ce qui est presque général, les écarts observés ne sont pas supérieurs à 0,2 p. 100.

Nota. — La teneur en cendres, dans les combustibles industriels, peut varier de 1 à 50 p. 100. En général, elle se rapproche de 10 p. 100.

C. — Détermination de la teneur en matières volatiles.

Principe. — Chauffer le combustible au rouge vif et à l'abri du contact de l'air, de manière à chasser, par distillation, la totalité des matières volatiles à cette température dans les conditions de l'expérience. Il reste du coke comme résidu.

Mode opératoire. — Suivant les circonstances, on pourra employer l'un des deux procédés suivants, qui conduisent, du reste, aux mêmes résultats.

a. Chauffage sur un brûleur à gaz (d'après Muck).

Voici les règles à observer :

1° Prendre 1 gramme de substance ;

2° Chauffer avec une flamme d'au moins 18 centimètres de

hauteur avec un simple brûleur Bunsen surmonté d'une cheminée ;

3° Faire usage d'un triangle en fil métallique mince ;

4° Laisser 30 millimètres d'intervalle entre le creuset et l'orifice du brûleur ;

5° Prendre un creuset de platine de forme large, avec un couvercle à cheminée ;

6° Employer un creuset de plus de 30 millimètres de hauteur pour les charbons qui se boursouflent beaucoup ;

7° Chauffer jusqu'à disparition de toute flamme à la cheminée du couvercle du creuset.

Il suffit de peser le creuset, avant et après carbonisation, pour obtenir, par différence, le poids des matières volatiles.

b. Chauffage au sein du charbon de bois.

Ce dernier procédé convient pour les laboratoires où l'on ne possède pas le gaz d'éclairage.

La houille à examiner est placée dans de petits creusets de porcelaine que l'on dispose dans un creuset de terre plus grand ; on noie les petits creusets dans du charbon de bois en grains ; on couvre le grand creuset et on porte le tout dans un foyer convenable. On donne une chaude d'environ une heure et on laisse refroidir.

Il suffit de peser le culot de coke pour obtenir, par différence, la teneur en matières volatiles.

Nota. — Il sera bon d'opérer en double et de prendre la moyenne des résultats obtenus, généralement très voisins.

Il importe de noter que les chiffres obtenus en opérant comme il vient d'être dit, sur la houille non desséchée, représentent la somme des matières volatiles combustibles et de l'humidité.

Pour avoir la teneur en matières volatiles combustibles, il faudra retrancher l'humidité.

Dans les combustibles industriels, les teneurs en matières volatiles varient de 1 p. 100 environ, pour les cokes, à 45 et 50 p. 100 pour les brais, en passant par les chiffres intermédiaires correspondant aux anthracites, aux houilles maigres, aux houilles grasses et aux charbons flambants.

D. — DÉTERMINATION DU CARBONE FIXE OU CARBONE COKIFIABLE.

L'opération par laquelle on dose les matières volatiles laisse un résidu qui comprend le carbone fixe et les cendres.

Du poids du culot résultant de la carbonisation, il suffit de retrancher la teneur de cendres pour obtenir le carbone fixe.

Exemple d'analyse d'une houille à coke du pays de Galles. — Les

résultats sont exprimés par rapport à la houille non desséchée :

Eau hygroscopique.	1,20
Matières volatiles	24,40
Cendres	6,60
Carbone fixe	67,80
	100,00

(*A suivre*).

Sur les phosphates naturels.

Par M. Ad. Carnot.

Nous recevons de M. Adolphe Carnot la lettre suivante, à laquelle nous accordons avec le plus grand plaisir l'hospitalité de nos colonnes.

Paris, le 9 février 1898.

Le numéro de janvier 1898 des *Annales de chimie analytique* contient un nouvel article de M. Lasne, dans lequel il insiste sur les avantages de sa méthode de dosage du fluor. Sans partager son avis, je n'ai pas l'intention de prolonger une discussion qui serait peut-être fastidieuse pour les lecteurs de votre journal.

Je désire simplement relever la phrase suivante, qui se trouve à la page 8 : « La *nouvelle* précaution, indiquée par Mr Carnot, de « vernir le récipient à la gomme laque, prouve tout simplement « que j'avais raison. Il ne faudra pas l'omettre à l'avenir ».

En lisant cette phrase, on pourrait être tenté de croire que cette précaution n'a été indiquée par moi que tout récemment et que les considérations qui la rendent nécessaire m'avaient échappé lors de la publication de mon mémoire sur *La détermination du fluor*. Que M. Lasne veuille bien se reporter aux *Annales des mines* du mois de janvier 1893, dans lesquelles mon mémoire a paru, et il y trouvera, à la page 138, le passage suivant : « On peut y suppléer (au verre phosphorique de M. Sidot) en recouvrant l'in« térieur du flacon et l'extrémité effilée du tube d'un vernis à la « gomme laque, qui préserve entièrement le verre silicaté contre « l'attaque de la liqueur acide. On le prépare de cette façon : etc. »

J'avais, dans ce même mémoire, signalé l'antériorité de la méthode Lasne, perfectionnant celles de Berzélius et de Henri Rose (page 132).

Quant au mérite de M. Lasne d'avoir appelé l'attention sur l'état de fluoration des phosphates du lias et de la craie sénonienne du grès vert, loin de le contester, je l'ai moi-même affirmé dans le mémoire que j'ai publié sur les phosphates de diverses natures et de divers âges (*Annales des mines*, août 1896).

On lit, en effet, à la page 169 : « M. Charles Delattre fut des

« premiers, dans son étude sur les gisements français de phos-
« phate de chaux (1882), à tenter de faire le dosage du fluor ..
« Plus récemment, M. Henri Lasne, grâce à des analyses exactes
« et à l'examen très soigné des gîtes qu'il décrivait, put faire des
« rapprochements intéressants et présenter des idées nouvelles
« sur l'origine des phosphates de chaux sédimentaires. »

Mais il ne m'a pas été possible d'accepter sa théorie de la formation des gîtes phosphatés par dissolution et reprécipitation chimique des apatites empruntées aux roches éruptives et cristallophylliennes. Après étude approfondie, j'ai proposé une explication fort différente, qui se résume en deux points principaux : 1° accumulation de débris animaux phosphatés sur les côtes de la mer ou dans des sortes de lagunes ; 2° fixation sur les phosphates déposés du fluorure de calcium contenu dans les eaux de la mer. J'ai démontré la présence et déterminé la proportion du fluor dans les eaux de l'Océan, et j'ai réalisé, au laboratoire, des expériences synthétiques prouvant la fixation graduelle du fluor sur les ossements.

Agréez, etc.

A. Carnot.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Sur les bronzes et laitons plombifères.— M. SCHLAGDENHAUFFEN (*Bull. Commercial*, janvier 1898, p. 33). — Après avoir constaté que l'eau froide enlève aux cuivres commerciaux de l'arsenic et de l'antimoine à l'état d'acides arsénieux et antimonieux, l'auteur a tenté les mêmes expériences sur des alliages de cuivre, d'étain et de zinc, mais les résultats n'ont pas été satisfaisants. Il a constaté cependant le phénomène suivant : au contact des limailles de bronze, l'eau distillée ne tarde pas à louchir et à donner, après 24 heures, un dépôt brillant assez abondant. Ce dépôt, constitué par de l'hydrocarbonate de plomb, ne se produit pas lorsqu'on se sert d'eau contenant des sels calcaires. En comparant la quantité de plomb contenue dans ce précipité à celle du plomb total de l'alliage, on trouve que ces quantités varient dans le rapport de 0,205 à 0,809.

Cette variation est due en majeure partie au degré de finesse des poudres en expérience et à la durée du contact.

En opérant sur des poudres de même tenuité et les laissant au contact de l'eau pendant le même temps,on constate que le rapport précédent tend sensiblement vers l'unité. Le plomb contenu

dans l'alliage se comporte donc de la même façon que la limaille détachée d'une lame de ce métal. La formation de l'hydrocarbonate a lieu même avec des bronzes ou laitons ne contenant que 0,40 à 0,21 pour 100 de plomb. On voit avec quelle facilité il sera possible de déceler la présence ou l'absence du plomb dans l'un ou l'autre des alliages si souvent employés dans l'industrie.

Présence du cobalt, du nickel, de la lithine et du nitre dans la houille. — M. SCHLAGDENHAUFFEN (*Union pharmaceutique* du 15 janvier 1898). — En se livrant à l'analyse de certaines houilles du Pas-de-Calais, M. Schlagdenhauffen a été frappé de voir qu'après traitement des cendres de ces houilles par HCl, reprise de la solution par le sulfure d'ammonium, puis addition d'acide étendu au précipité formé, il restait un résidu dont l'examen au chalumeau révélait les caractères du cobalt. Reprenant le dépôt, pour le traiter d'après les prescriptions d'usage, par HCl et le nitrate de potasse, il isola une certaine proportion de nickel. Ces résultats ont été confirmés par l'application à ce résidu du mode de dosage du nickel et du cobalt proposé par M. Pinerua (1).

Après avoir précipité la chaux et la magnésie d'une solution chlorhydrique des cendres des mêmes houilles, M. Schlagdenhauffen a constaté au spectroscope la présence de la lithine en quantité appréciable.

Il en a été de même pour des houilles d'autres provenances, telles que Ronchamp, Charleroy et Louisenthal.

M. Schlagdenhauffen a enfin constaté la présence du nitre dans la houille ; il a traité plusieurs échantillons de houille par l'eau bouillante, pendant plusieurs heures ; le liquide filtré a abandonné, par évaporation, un résidu qui s'est coloré en bleu par le sulfate de diphénylamine, ce qui prouve la présence d'un nitrate.

Le même résidu, traité par l'acide sulfophénique, puis par l'ammoniaque, d'après le procédé de MM. Grandval et Lajoux, a donné un liquide jaune caractéristique de l'acide picrique formé.

En opérant par comparaison de teinte avec des solutions contenant des proportions connues de nitrate de potasse, M. Schlagdenhauffen, a constaté que 1 kg. de houille contenait de 1 à 3 centigr. de nitre.

Une particularité digne de remarque est que le résidu du traitement aqueux est partiellement soluble dans l'alcool. Cette solution alcoolique renferme du nitre en même temps que de la lithine. Ce composé ne peut donc se trouver dans le liquide primitif que sous forme de chlorure, puisque le sulfate et le silicate sont insolubles dans le dissolvant employé.

(1) Voir *Annales de Chimie analytique*, 1897, page 201.

Dosage de la caséine dans le lait. — M. DENIGÈS (*Journ. de Pharm. et de Chimie*, 1er janvier 1898, p. 9).— L'auteur a montré dans un précédent travail (1) que l'on pouvait doser rapidement et exactement la caséine dans le lait au moyen de sa méthode cyano-hydrargymétrique.

Ce procédé est applicable à tous les laits connus, mais il présente le léger inconvénient, pour les laits riches en sels calcaires, de donner, dans le titrage définitif, après alcalinisation par l'ammoniaque, un précipité floconneux pouvant empêcher de saisir nettement la fin de l'opération. Aussi, l'auteur a-t-il apporté à son procédé une légère modification, consistant à ajouter au lait un peu d'oxalate d'ammoniaque, qui ne perturbe en rien les résultats du dosage. Le mode opératoire se trouve donc modifié de la manière suivante : mettre 25 cc. de lait dans un matras jaugé de 200 cc.; ajouter 5 cc. d'une solution N/10 d'iodure mercurico-potassique, 2 cc. d'acide acétique, compléter le volume à 200 cc. avec de l'eau distillée et filtrer, en rejetant sur le filtre les premières portions écoulées.

La suite de l'opération ne subit pas de modifications et les calculs restent les mêmes (Voir *Annales de Chimie analytique*, 1896, p. 432). X. R.

Dosage de la caséine dans les laits fermentés. — M. DENIGÈS (*Bull Soc. de Pharm. de Bordeaux*, décembre 1897, p. 353). — L'auteur s'est proposé d'appliquer son procédé de dosage de la caséine (2) aux laits altérés, et il a constaté, qu'à condition de redissoudre par de la soude le coagulum de la prise d'essai, on peut arriver à y doser très exactement la caséine.

Mode opératoire. — Mettre dans un vase jaugé de 200 cc., 25 cc. du lait à analyser, préalablement rendu aussi homogène que possible par agitation suffisante, et ajouter 1 cc. d'oxalate neutre de potasse à 30 p. 100 et 2 cc. de lessive de soude à 36° Baumé. Agiter le mélange d'un mouvement giratoire continu, pendant une demi-minute environ, ajouter alors 20 cc. d'iodure mercurico-potassique et, *aussitôt après*, 3 cc. d'acide acétique cristallisable ; compléter le volume à 200 cc., agiter et filtrer sur un filtre à plis, contenant 300 à 500 gr. de liquide, en repassant les premières portions filtrées. Mettre dans un vase à saturation 12 à 15 cc. d'ammoniaque et 10 cc. de cyanure de potassium équivalent, en milieu ammoniacal et en présence d'iodure de potassium, à une solution décinormale d'azotate d'argent.

Ajouter à ce mélange 100 cc. de liquide clair, précédemment filtré et verser goutte à goutte de l'azotate d'argent N/10, jusqu'à opalescence permanente.

(1) *Annales de Chimie analytique*, 1896, p. 432.
(2) *Annales de Chimie analytique*, 1896, p. 432 et l'article ci-dessus.

De la quantité de cette dernière liqueur titrée employée, exprimée en prenant le dixième de cc. pour unité, retrancher le nombre 48 ; en se reportant au tableau du premier travail de l'auteur (1), on déduira la quantité de caséine contenue dans le lait examiné.

Les chiffres suivants montrent l'exactitude de la méthode :

Dans un lait naturel, renfermant 31 gr. 10 de caséine par litre (dosée par le procédé pondéral Adam-Roux) on a trouvé :

Temps écoulé depuis la traite	Acidité totale à la phtaléine	Caséine par litre (procédé volumétrique)
—	—	—
4 heures	1 gr. 60	31 gr.
2 jours	5 75	30 —
5 —	7 90	31 —
6 —	8 55	31 —
8 —	8 90	30 — 50
12 —	10 80	31 —

Des résultats identiques ont été obtenus avec un lait coupé à moitié avec de l'eau

Dans ces diverses expériences, les laits examinés ont été soumis à des températures variant de 20 à 30 degrés. Les chiffres mentionnés indiquent que la caséine se retrouve intégralement dans les laits ayant subi la fermentation lactique, même après douze jours d'abandon en flacons fermés. Leur quasi-identité montre, en outre, que la prise d'un échantillon homogène, dans un lait coagulé, est plus facile qu'on ne le croirait *a priori*. X. R.

Analyse du suc gastrique. — M. L. CORDIER (*Comptes rendus* du 24 janvier 1898, p. 353). — On sait que la méthode d'analyse du suc gastrique le plus couramment employée en France est celle d'Hayem et Winter. On dose l'acidité totale *T*, le chlore combiné *C* et HCl libre *H*. Cette méthode comporte trois incinérations successives et exige environ 10 heures. La méthode que propose M. Cordier est basée sur l'observation suivante : un mélange de chlorure de sodium et de chlorure de lithium, traité par un mélange à parties égales d'alcool absolu et d'éther anhydre, cède complètement à ce véhicule le chlorure de lithium ; le chlorure de sodium reste indissous et peut être ensuite enlevé par l'eau distillée chaude.

Mode opératoire. — On prélève 5 cc. de suc gastrique, que l'on additionne, dans une petite capsule, d'une solution saturée de carbonate de lithine pur, jusqu'à réaction alcaline au tournesol.

(1) *Annales de Chimie analytique*, 1896, p. 432.

On évapore à sec à l'étuve à 100 degrés ou au bain-marie. HCl libre et HCl combiné se transforment en chlorure de lithium ; les chlorures fixes ne sont pas modifiés. Après dessciation, on incinère au rouge sombre, en agitant continuellement avec une baguette de verre et en évitant toute élévation de température, l'incinération devant être juste suffisante pour obtenir ultérieurement une liqueur incolore ou à peine colorée. Après refroidissement, on épuise le charbon obtenu par le mélange à parties égales d'alcool absolu et d'éther, ajouté par fractions successives. 60 cc. suffisent pour obtenir un épuisement complet ; en opérant avec la liqueur chaude, au bain-marie par exemple, 40 cc. seulement suffisent pour dissoudre la totalité du chlorure de lithium. On a ainsi une solution éthéro-alcoolique et un résidu charbonneux.

1. *Dosage de HCl libre + HCl combiné* = (H + C). —La solution éthéro-alcoolique contient, sous forme de chlorure de lithium, le chlore de HCl libre et de HCl combiné. Elle est rigoureusement neutre. Pour y doser le chlore, on la dilue de son volume d'eau, on ajoute quelques gouttes de solution de chromate de potasse, puis on titre au moyen d'une solution de nitrate d'argent N/10. — Le résultat exprimé en HCl, et rapporté à 100 cc. de suc gastrique, fait connaître la valeur de (H + C).

2. *Dosage du chlore fixe* (*F*). — On reprend le charbon par l'eau chaude, on ajoute 3 à 4 gouttes d'AzO^3H pour le désagréger, on fait bouillir pour chasser CO^2, puis on jette sur le filtre même qui a servi à séparer la liqueur éthéro-alcoolique. On épuise par l'eau chaude. On neutralise la solution au moyen du carbonate de soude en solution au 1/10, puis on titre au moyen du nitrate d'argent N/10.

3. *Dosage du chlore total* (*T*). — On l'obtient en faisant la somme H + C + F.

Cette méthode présente les avantages suivants :

a) Elle n'exige qu'une seule évaporation ; elle est, par conséquent, assez rapide.

b) L'évaporation a lieu en milieu alcalin ; il n'y a donc pas à craindre de pertes d'HCl.

c) Elle permet d'effectuer les dosages avec une très petite quantité de liquide ; elle peut donc être employée pour l'examen du liquide retiré à jeun de l'estomac; le volume du liquide extrait à la sonde, dans ces conditions, étant, après filtration, de 12 à 15 cc.

Cette méthode ne fait pas connaître la quantité de HCl libre. Pour doser celui-ci, quand les réactifs de Boas et de Gungsbourg en indiquent une quantité notable, l'auteur fait un titrage acidimétrique, au moyen de la soude N/10, en se servant de phloroglucine-vanilline comme indicateur.

L'auteur a comparé sa méthode à celle d'Hayem et Winter et il cite plusieurs exemples dans lesquels la concordance est très nette.

X. R.

Formule de réactif pour le dosage de l'urée. — M. G. MEILLIÈRE (*Tribune médicale* du 5 janvier 1898). — Les opinions sont encore très partagées sur la valeur des différents procédés de dosage de l'urée.

Malgré ces controverses, un seul réactif, l'hypobromite de soude est universellement employé, au moins pour les essais cliniques. Si les formules données pour ce réactif sont moins nombreuses que les modèles d'uréomètre, elles le sont cependant assez pour causer un certain embarras à l'opérateur, chaque auteur vantant les qualités spéciales de son réactif.

Quelle que soit la formule adoptée, le réactif est d'une conservation difficile, et le mode de préparation est lui-même critiquable.

L'auteur emploie depuis longtemps une liqueur préparée extemporanément dans l'uréomètre même, au moment du dosage. Il part du produit désigné sous le nom d'*eau de Javel concentrée*. Ce liquide marque généralement 30 degrés chlorométriques, c'est-à-dire qu'il contient 30 volumes de chlore actif. Cette liqueur est diluée avec un volume égal de solution de soude au dixième.

Pour effectuer un dosage, on fait agir sur 10 cc. d'urine diluée au cinquième, 10 cc. d'eau de Javel diluée, additionnés, au moment de l'opération, de 1 cc. de bromure de potassium au cinquième On peut, comme le recommandait Méhu, ajouter à l'urine une goutte de sirop de sucre.

Grâce à la dilution des liqueurs, l'échauffement est à peu près négligeable, et la lecture peut être faite au bout de cinq minutes avec toute la précision désirable.

L'auteur emploie de préférence l'appareil du docteur Robin ou tout autre dispositif analogue. La seule précaution à prendre consiste à employer, comme flacon-laboratoire, un récipient d'un très petit volume, en forme d'Y renversé, dont l'atmosphère limitée est facilement ramenée à la température initiale.

Une grande précision n'est pas nécessaire pour l'obtention du réactif; c'est ainsi qu'on peut employer 10 cc. d'eau de Javel non diluée, ou forcer la dose de bromure, sans modifier les résultats obtenus.

La formule indiquée plus haut est plus économique que toutes celles qui ont été publiées. Sa préparation extemporanée supprime la manipulation si désagréable du brome liquide.

Réactions des huiles d'olive de Douro (Portugal). — M. FERREIRA DA SILVA, (*Bull. Soc. Chim.* du 20 janvier 1898, p. 88).— On sait que certaines huiles d'olive, notamment celles de Tunisie et d'Algérie, donnent avec HCl sucré (réactif de Baudoin) une coloration rose pouvant faire supposer dans ces huiles la présence d'huile de sésame. On sait aussi que cette coloration rose provient de la matière colorante contenue dans la partie aqueuse

qui s'écoule, en même temps que l'huile, de la pulpe du fruit soumise à l'action de la presse. Or, l'auteur a constaté que les meilleures huiles d'olive de la province de Douro (Portugal) se comportaient avec le réactif de Baudoin comme celles de l'Algérie et de la Tunisie.

Il a aussi remarqué que si, au lieu d'employer HCl et le sucre, on opère avec HCl et le pyrogallol, comme Tocher l'a proposé (1), il n'y a aucune réaction anormale avec les huiles d'olive de Tunisie, d'Algérie et de Douro ; on obtient la couleur jaune des huiles pures, soit en opérant sur les huiles elles-mêmes, soit en opérant sur leurs acides gras.

Le réactif de Tocher paraît donc plus sûr que celui de Baudoin pour déceler la présence de l'huile de sésame. L'auteur estime, d'ailleurs, que, pour juger de la pureté des huiles, les réactions colorées doivent être contrôlées par la détermination des constantes physiques et chimiques qui, seules, peuvent préciser le jugement.

X. R.

Dosage de l'huile dans les émulsions huileuses. — M. le Dr SCHNEEGANS (*Journal de pharmacie d'Alsace-Lorraine*, 1897, p. 323). — Le dosage de la matière grasse dans une émulsion présente quelques difficultés ; si l'on traite cette émulsion par l'éther, afin d'enlever la matière grasse, l'éther lui-même entre en émulsion et se sépare tellement mal qu'il est impossible d'obtenir un dosage exact. Les résultats ne sont guère plus satisfaisants lorsqu'on fait intervenir les acides ou les sels acides, dans le but de faire cesser l'état d'émulsion. On ne réussit pas davantage en évaporant l'émulsion et traitant par l'éther le résidu désséché.

Le procédé suivant donne toute satisfaction : on additionne 300 parties d'émulsion de 50 parties d'alumine blanche et de gros sable, et on évapore ; vers la fin de l'opération, on ajoute encore 50 parties de sulfate de soude anhydre, et on évapore à siccité en agitant ; on épuise le résidu pulvérisé, dans un appareil à extraction, par l'éther ; celui-ci, évaporé dans un vase taré, laisse un résidu d'huile que l'on pèse.

Pour les émulsions grasses, préparées à l'aide du jaune d'œuf, on les chauffe pendant quelque temps à 100 degrés, afin de coaguler la matière albuminoïde, qui constitue la substance émulsive ; on peut ensuite faire directement l'extraction à l'éther, mais il ne faut pas oublier que la lécithine et la matière grasse du jaune d'œuf y sont solubles et prennent indûment part au dosage ; on doit

1. On prépare le réactif de Tocher avec 2 gr. de pyrogallol et 30 gr. d'HCl ; on agite 15 gr. d'huile avec un poids égal du mélange précédent ; on décante, après repos et séparation nette des deux couches huileuse et acide, et on chauffe cette dernière pendant 5 minutes ; avec l'huile de sésame on obtient une couleur rouge-pourpre.

donc en tenir compte dans le calcul, sachant qu'un jaune d'œuf renferme en moyenne 6 gr. de matière soluble dans l'éther.

C. F.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Nouvel appareil à extraction pour les liquides. — M. A. WROBLEWSKY (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1897, 36, p. 671.) — Cet appareil se compose de l'extracteur *a*, du réfrigérant *k* et du petit ballon *d*. Celui-ci est relié à l'extracteur *a* au moyen des deux tubes courbés *c* et *g*.

La solution à extraire (par l'éther, pour prendre un exemple), est placée dans l'extracteur *a*, en débouchant celui-ci et enlevant le réfrigérant *k*. On ajoute ensuite une quantité suffisante d'éther; puis on ferme l'appareil comme il est indiqué dans la figure. Le petit ballon *d* doit être rempli aux deux tiers avec de l'éther.

La marche de l'opération est facile à comprendre : on chauffe le petit ballon *d* et on fait fonctionner le refrigérant; l'éther distille par le tube *g*, échauffe le liquide à extraire *a* et favorise l'extraction par l'agitation qu'il crée. La couche d'éther, chargée du principe à séparer, augmente peu à peu de hauteur, et, arrivée au niveau de la soudure du tube *c*, le trop plein s'en écoule et revient dans le ballon *d*, entraînant le principe séparé par extraction. On règle l'opération de telle sorte que les mouvements du liquide *a* ne soient pas assez forts pour permettre l'entraînement de gouttelettes de ce liquide dans le tube *g*. Si pourtant ce cas se présente, on fait usage du robinet *h* pour les séparer. L'opération étant terminée on doit ouvrir immédiatement le robinet *h* ; sans cette précaution, il pourrait arriver que la contraction du refroidissement fît passer le liquide *a* dans le tube *g*, puis dans le ballon *d*.

C. F.

Dosage du chrome dans les alliages de fer et chrome. — MM. H. FRESENIUS et H. BAYERLEIN (*Zeits. f.*

analyt. Chemie, janvier, 1898, p. 31). — Ces alliages très durs sont pulvérisés finement au mortier d'agate et de diamant. On en introduit une quantité pesée dans un ballon de 300 cc. avec 50 cc. d'HCl concentré (D. = 1,19). L'attaque a lieu très vivement et l'on refroidit le ballon au début pour éviter une réaction trop tumultueuse ; quand celle-ci se ralentit, on chauffe légèrement, jusqu'à cessation de dégagement gazeux, puis on évapore à siccité dans une capsule, pour chasser l'excès d'acide et insolubiliser les petites quantités de silice qui pourraient exister. Le résidu, repris par quelques cc. d'HCl, est légèrement chauffé, pour qu'aucune trace de fer ne puisse échapper à l'attaque, additionné d'eau et la solution filtrée (A).

Le faible résidu (B), parfaitement lavé, est introduit dans un creuset d'argent où, après dessiccation et incinération du filtre, il est fondu avec du peroxyde de sodium. Le tout est ensuite repris par l'eau et la solution jaune filtrée (C).

Le nouveau résidu (D), de couleur noire, est traité à une douce chaleur par AzO^3H étendu, dans lequel il se dissout totalement. Après précipitation des traces d'argent par HCl, on filtre cette solution nitrique, on évapore à siccité, on reprend par un peu de HCl et d'eau, on traite par le peroxyde de sodium en faible excès et on laisse digérer à une douce chaleur pendant un certain temps. On filtre ensuite pour séparer le petit précipité de fer qui s'est formé et, après l'avoir desséché, on le fond avec du carbonate de soude et du salpêtre, pour ne pas laisser échapper les traces de chrome qui auraient pu être entraînées par le fer, et l'on reprend par l'eau. Dans les essais faits par les auteurs, cette solution a toujours été incolore ; elle ne contenait donc pas de chrome.

On réunit la solution (C) à la liqueur (A) dans un ballon d'environ 500 cc., et on additionne le tout de peroxyde de sodium en léger excès. On laisse digérer à une douce chaleur, en agitant fréquemment, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz ; puis on sépare par le filtre le précipité ferrique, que l'on lave à fond à l'eau chaude. Ce précipité est ensuite redissous dans HCl et cette solution et les eaux de lavage du filtre évaporées à siccité ; le résidu est repris par HCl et l'eau, et le traitement au peroxyde de sodium répété une deuxième fois. Le nouveau précipité d'oxyde ferrique, une fois lavé et séché, est fondu avec du carbonate de soude et du salpêtre, pour solubiliser les traces de chrome que le fer aurait pu entraîner. Dans les analyses faites par les auteurs la solution obtenue après cette fusion était toujours incolore ; donc le chrome avait été éliminé complètement par les deux traitements au peroxyde de sodium.

Pour séparer le chrome, qui se trouve en solution à l'état de chromate alcalin, on concentre les solutions alcalines réunies, que l'on traite ensuite par HCl, jusqu'à acidification, puis par l'eau oxygénée.

Dans ces conditions la liqueur se colore en bleu par suite de la formation du peroxyde de chrome et passe, sous l'influence de la chaleur, à la teinte verte des sels de sesquioxyde de chrome. Après décomposition totale de l'eau oxygénée par une ébullition prolongée, on évapore à siccité cette solution chlorhydrique, pour insolubiliser la silice provenant de l'attaque des vases en verre par les solutions alcalines. On reprend par HCl et l'eau ; puis on filtre pour séparer cette silice, et la solution et les eaux de lavage sont reçues dans une capsule de platine où le chrome est précipité par l'ammoniaque suivant les méthodes connues. Le précipité de sesquioxyde de chrome, séché et calciné, est ensuite pesé.

Pour doser, dans ce précipité d'oxyde de chrome, les quelques impuretés, principalement l'alumine, qui pourraient s'y trouver, on le fond avec du carbonate de soude et du salpêtre, et l'on reprend par l'eau. La solution est traitée par l'ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque, et il se forme un léger précipité jaune brun contenant un peu de chrome. Ce précipité est refondu avec du carbonate de soude et du salpêtre, et la solution obtenue est reprécipitée par l'ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque. On obtient, dans ces conditions, un précipité très minime de quelques flocons, que l'on sépare par le filtre, que l'on lave et que l'on sèche. Le poids de ce précipité est retranché de celui de l'oxyde de chrome.

Voici les résultats obtenus dans deux analyses :

Quantité pesée de de l'alliage	Poids de l'oxyde de chrome	Impuretés de l'oxyde de chrome	Quant. de chrome dans l'alliage
0 gr. 3050	0,1158	0,0017	25,67
0 gr. 2478	0,0936	0,0081	25,42

F. S.

Dosage du cérium en présence des terres rares. — M. KNORRE (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1897, pages 695 et 717). — En raison du développement croissant de l'éclairage par incandescence, les chimistes sont fréquemment appelés à faire des analyses de manchons, qui sont composés généralement d'un mélange d'oxyde de thorium avec 0,3 à 2 p. 100 d'oxyde de cérium. La méthode suivante, par titrage, est applicable en présence du thorium, du lanthane et du didyme, et permet en outre le dosage de l'oxyde cérique CeO^2 en présence d'oxyde céreux Ce^2O^3. Elle repose sur la propriété que possèdent les sels cériques, colorés en jaune rouge, en solution acide, d'être réduits par l'eau oxygénée d'après l'équation :

$$2\,Ce(SO^4)^2 + H^2O^2 = Ce^2(SO^4)^3 + H^2SO^4 + O^2$$

La solution cérique acidifiée est additionnée d'eau oxygénée, jusqu'à décoloration complète, à la température ordinaire, puis on titre l'excès d'eau oxygénée avec une liqueur de permanga-

nate de potasse à 0,2 p. 100 environ, qu'on titre au moyen du fer. L'atome de fer correspond à un atome de Ce ; 56 de Fe correspondent à 140 de Ce ou à 172 de CeO^2.

La présence des sels de fer, comme celle des terres rares, est sans action perturbatrice sur le dosage.

Pour doser le cérium dans les sels céreux, il faut d'abord oxyder ceux-ci, pour les faire passer à l'état de sels cériques. Gibbs fait cette oxydation, en faisant agir à l'ébullition AzO^3H et le peroxyde de plomb, mais ce procédé ne peut convenir dans ce cas, l'oxydation n'étant pas complète. Néanmoins, il convient pour l'analyse qualitative. De même l'électrolyse des sels céreux ne donne qu'une oxydation partielle. Le persulfate d'ammoniaque convient au contraire très bien et peut servir aussi bien pour l'analyse qualitative que pour la quantitative,

Pour l'essai qualitatif des sels céreux, on mélange la solution de cérium, acidifiée par un peu de SO^4H^2, avec quelques cc. de solution concentrée de persulfate d'ammoniaque et l'on fait bouillir quelques instants. Les plus faibles traces de cérium donnent alors une coloration jaune appréciable. Si la solution est trop acide, on la sature préalablement un peu avec de l'ammoniaque. Il ne doit pas y avoir de chlorures en présence.

Pour le dosage, on acidifie la liqueur céreuse, placée dans une fiole d'Erlenmeyer, avec peu de SO^4H^2 étendu, en quantité suffisante pour qu'il ne se précipite pas de sulfate cérique par l'ébullition. On ajoute ensuite à froid une quantité suffisante de solution concentrée de persulfate d'ammoniaque, et l'on chauffe 1 à 2 minutes à l'ébullition ; après refroidissement partiel (60 à 40 degrés) on rajoute une nouvelle portion de persulfate et l'on fait bouillir encore une fois. On termine par une troisième affusion de persulfate et d'un peu de SO^4H^2 et on fait bouillir finalement pendant un quart d'heure. On détruit complètement ainsi l'excès de persulfate qui aurait une action perturbatrice sur le titrage ultérieur. Pour 0,2 à 0,3 de cérium, on emploie au total environ 3 gr. de persulfate. On laisse ensuite refroidir, puis on ajoute un volume connu d'eau oxygénée titrée, et on titre par le permanganate de potasse à 0,5 par litre environ. On ne peut employer AzO^3H à la place de SO^4H^2 pour l'acidification des liqueurs.

L'auteur a appliqué sa méthode à quelques cas qui se présentent fréquemment dans la pratique. Pour l'analyse des manchons, il attaque la matière finement broyée par SO^4H^2 concentré, en chauffant longuement jusqu'à volatilisation de l'excès de SO^4H^2. Le résidu est repris, après refroidissement, par 250 cc. d'eau froide. Après solution, on sature l'acidité par l'ammoniaque et on étend à 500 cc. Dans une partie aliquote, on dose le cérium après oxydation.

Les nouvelles préparations de nitrate de thorium que l'on rencontre dans le commerce sont généralement exemptes de cérium.

Les préparations anciennes, au contraire, en renferment fréquemment, mais souvent en quantité assez faible pour qu'on soit dans l'obligation d'en opérer le dosage sur 10 gr. On traite à chaud par SO^4H^2 concentré, jusqu'à volatilisation de l'excès d'acide ; on transforme ainsi le nitrate en sulfate, et on procède ensuite comme ci-dessus. Le sulfate de thorium, qui pourrait se précipiter tout d'abord, se dissout ensuite par refroidissement et ne gêne aucunement le titrage du cérium.

On procède de la même manière pour l'analyse des liqueurs employées pour imprégner le tissu des manchons. Elles contiennent fréquemment environ 14 p. 100 d'oxyde de thorium et 1 p. 100 d'oxyde de cérium sous forme de nitrates.

Pour le dosage du cérium dans le sable monazité, on chauffe la matière, finement broyée, avec SO^4H^2, pour attaquer les phosphates des terres rares. Le résidu est repris par l'eau froide, qui dissout les sulfates, l'acide phosphorique et l'acide titanique. La présence de ces deux dernières combinaisons gêne le titrage direct du cérium par l'eau oxygénée. On ne peut donc éviter la précipitation des terres rares par l'acide oxalique, qui permet la séparation des acides phosphorique et titanique. Le mieux, pour cela, est de précipiter d'abord en solution peu étendue la plus grande partie des terres rares, par un excès d'acide oxalique. On étend ensuite le filtratum, et on précipite le reste des terres rares. Les oxalates sont transformés en oxydes par calcination au rouge. Les oxydes sont repris à la manière ordinaire par SO^4H^2 concentré. Le résidu obtenu est épuisé par l'eau. Il peut se faire qu'il reste un résidu brun qui refuse de se dissoudre : on le chauffe alors au bain de sable avec l'eau oxygénée, après quoi il se dissout dans l'eau. Dans la solution définitive, portée à un volume connu, on titre le cérium comme il a été indiqué.

C. F.

Recherche de l'acide azotique dans les cadavres. — MM. SEYDA et WOY (*Zeits. f. öffent. Chemie*, 1897, p. 487). — Les Drs Seyda et Woy, ayant eu à rechercher AzO^3H dans le cadavre d'un ouvrier mort après avoir procédé au nettoyage d'une tour de Glover, ont constaté que la méthode donnée par Nagendorff et Baumert, consistant à transformer AzO^3H en ammoniaque et à doser celle-ci par le réactif de Nessler, n'est pas applicable, et ont procédé de la manière suivante :

Les organes sont mis à digérer dans un vase émaillé pendant 24 h. avec de l'eau distillée, à la température ordinaire. On filtre sur un tampon d'ouate. On renouvelle l'épuisement par l'eau. Les liqueurs filtrées réunies sont portées à l'ébullition, filtrées et rendues alcalines par la chaux, puis évaporées au bain-marie à consistance sirupeuse. Le résidu est trituré avec l'alcool à 90°, on filtre après repos et on évapore l'alcool. Le résidu, porté à l'ébullition,

puis refroidi, est complété à un volume donné, avec l'eau distillée. Pour déceler AzO^3H on emploie la méthode de Schlœsing-Schultze, par le chlorure de fer, c'est-à-dire transformation de AzO^3H en bioxyde d'azote. On reçoit le gaz dégagé dans une cloche graduée, où on le mesure pour le dosage. Au moyen de l'oxygène, on vérifie facilement son identité. Comme une suite d'essais a démontré l'impossibilité d'expulser complètement l'air de l'appareil où se fait le dosage, et que l'erreur de ce fait peut atteindre 0 cc. 5 par essai, on doit toujours retrancher du chiffre lu sur la cloche graduée 0cc. 5. En opérant ainsi, les auteurs ont obtenu, pour quatre essais différents de diverses portions d'organes, 2 cc. 1 — 1 cc. 3 — 0 cc. 1 — 2 cc. 0 de bioxyde d'azote, correspondant respectivement à 13 milligrammes 9 — 5 mgr. 7 — 1 mgr. 1 et 14 mgr. 5 d'Az^2O^5; soit, en totalité 55 mgr. 9 d'Az^2O^5. G. F.

Réaction de la digitonine. — M. C. KELLER (*Ber. pharm. Gesellschaft*, 1897-7, p. 470). — Cette réaction est caractéristique, et n'est pas fournie par la digitoxine, la digitaline, la digitaléine, ni par la digitine.

0 gr. 005 à 0 gr. 01 d'alcaloïde sont dissous dans 5 cc. d'HCl de densité 1,19. On opère dans un tube à réaction que l'on chauffe 5 minutes au bain-marie bouillant. La solution se colore en jaune, puis en beau rouge, en grenat rouge foncé, qui finalement tire légèrement sur le bleu. Si on laisse alors refroidir et que l'on ajoute 20 cc. d'eau, on obtient une coloration bleue avec fluorescence rouge, qui pâlit bientôt et donne un précipité floconneux.

G. F.

Recherche de l'albumine dans les urines par l'acide sulfo-salicylique. — M. STEIN (*Journ. de pharm. et de chimie*, 15 déc. 1897, p. 540, d'après *Medical Record*, 1897, n° 3, p. 88). — L'acide sulfo-salicylique, obtenu en chauffant l'acide salicylique avec SO^4H^2 concentré, est une substance cristalline, précipitant toutes les matières protéiques. L'auteur ajoute simplement quelques cristaux de cet acide à une petite quantité d'urine contenue dans un tube à essai; la présence de l'albumine est alors caractérisée par un précipité blanc homogène, donnant lieu à une opalescence uniforme du liquide.

Le précipité devient floconneux s'il y a beaucoup d'albumine, et un excès d'acide sulfo-salicylique n'empêche pas la réaction.

Ce réactif, précipitant toutes les matières protéiques, il est nécessaire de faire bouillir le précipité, qui disparaît à l'ébullition s'il est formé de peptones et propeptones, tandis qu'il n'est pas redissous s'il est composé de sérine et de globuline. On a ainsi un moyen de différencier les peptones de l'albumine, ce qui a une très grande importance. La mucine et la nucléo-albumine ne produisent une opalescence que lorsqu'elles existent en quantité très élevée.

Ce réactif est d'une sensibilité supérieure à AzO^3H, à la chaleur, et au cyanure de potassium ; en présence d'acide acétique, son emploi est simple et rapide.

Nouvelle méthode pour le dosage volumétrique de l'acide urique. — MM. J. W. TUNICLIFFE et OTTO ROSENHEIM (*Centralblatt Physiol.* 1897, 11, p. 434) — Cette méthode repose sur la formation d'une combinaison définie entre l'acide urique et la pipéridine. On opère par titrage direct au moyen d'une solution de pipéridine de teneur connue, en présence d'un indicateur.

On prépare une solution N/20 de pipéridine ; 1 cc., correspond à 0,0084 d'acide urique et renferme 0,00425 de pipéridine. On pèse environ 4 gr. 20 de pipéridine, on dissout dans 1 litre d'eau et on titre à l'aide de HCl N/20 en présence de phtaléine du phénol. Les deux solutions doivent se correspondre volume à volume, après correction de la liqueur de pipéridine.

Pour le titrage, il faut d'abord séparer l'acide urique de l'urine ; pour cela, les auteurs recommandent surtout la méthode de Ludwig-Salkowski ou celle d'Hopkin ; cette dernière surtout à cause de sa rapidité et de son exactitude. Une fois l'acide urique séparé, on l'isole sur un petit filtre et on le lave avec 20 cc. d'eau distillée, pour enlever toute trace d'acidité, ce que l'on contrôle en essayant le liquide qui filtre avec un papier réactif sensible. Le filtre, renfermant l'acide urique, est alors placé dans une fiole avec 20 à 30 cc. d'eau, et désagrégé ; on fait bouillir et enfin l'on titre par la solution N/20 de pipéridine, en employant comme indicateur la phtaléine du phénol. C. F.

Caractères de l'urine normale. — M. Ch. PLATT (*Americ. Journal of Pharm.*, 1897, p. 411). — L'auteur a consulté les divers auteurs qui se sont occupés de la question et il a réuni dans le tableau suivant les divers caractères de l'urine normale.

Couleur : ambrée ou jaune paille.

Apparence : claire ou avec de légers flocons de mucus.

Odeur : aromatique.

Réaction : acide.

Poids spécifique à 15 degrés : Adultes : 1.015 à 1.025.

Moyennes : Hommes : 1.020. Femmes : 1.018.

Quantité excrétée : 1100 à 1600 cc. en 24 heures.

Moyennes : Hommes, 1.450 cc. Femmes, 1.250 cc.

		Moyenne	
		Hommes	femmes
	Urine normale gr. —	Ur. de 24 h. gr. —	Ur. de 24 h. gr. —
Matières solides	45.000 à 65.000	60.000	51.0
Urée.	20.000 à 50.000	34.000	30.0

Acide urique	0.300 à 0.800	0.600	0.5
Créatinine	0.400 à 1.300	0.900	0.8
Acide hippurique	0.400 à 1.008	0.700	0.6
Xanthine, sarcine, etc	0.001 à 0.010	0.005	—
Acide oxalique	0.020 à 0.030	0.025	—
Acide glycérophosphorique	0.010 à 0.020	0.015	—
Acides propionique, valérique, caproïque et butyrique	0.008 à 0.080	0.040	—
Phénol, résol, etc.	0.005 à 0.020	0.018	—
Acide indoxylsulfurique (calculé en indigo)	0.005 à 0.019	0.008	—
Acide sulfocyanique	0.001 à 0.008	0.005	—
Acides *p*-oxyphénylacétique, *p*-oxyphénylpropionique, dioxyphénylacétique et *p*-oxyphénylglycolique	0.010 à 0.030	0.020	—
Sels biliaires	0.000 à 0.010	0.008	—
Urobiline, urochrome, etc.	0.080 à 0.140	0.125	—
Hydrates de carbone	0.015 à 0.075	0.044	—

Le pouvoir réducteur de l'urine normale est équivalent, en moyenne, à environ 0,3 de glucose.

Acides sarcolactique, succinique, glycuronique, oxalurique, acétone, inosite, cystine, taurine, uroruhine, pigment de Giacosa ; acide scatoxylsulfurique, néphrozimase, pepsine et autres ferments ; pseudoxanthine, paraxanthine, guanine, adonine ; pyocatéchine, hydroquinone, acide protocatéchique.	Traces	Traces	Traces
Chlore	5.0 à 10.0	7.3	6.0
Anhydride phosphorique	2.0 à 3.5	3.0	2.5
Anhydride sulfurique	1.5 à 3.0	2.2	1.9
Potasse	2.5 à 3.5	3.0	2.8
Soude	4.0 à 6.0	4.5	4.0
Ammoniaque	0.5 à 0.8	0.72	0.6
Chaux	0.2 à 0.4	0.30	0.28
Magnésie	0.3 à 0.5	0.40	0.35
Fer	0.001 à 0.010	0.007	—
Silice, acide carbonique, nitrate, nitrite, etc.	Traces	—	—

Gaz contenus dans l'urine normale.

	volume de gaz p. 100 cc.	par litre d'urine cc.
	—	—
Acide carbonique	65.40	15.957
Oxygène	2.74	0.658
Azote	31.86	7.775
	100.00	24.390

P. T.

Détermination des matières albuminoïdes et de la gélatine. — MM. ALLEN et SEARLE (*The Analyst*, Octobre

1897, p. 258). — Les auteurs, après de nombreuses expériences, ont imaginé un procédé qui permet d'obtenir en très peu de temps le dosage exact des substances protéïques ou gélatineuses contenues dans un mélange. Le mode opératoire est le suivant : On prend une quantité de la solution à analyser telle qu'elle ne contienne pas plus de 1 gr. de matières albuminoïdes, on l'amène à un volume de 100 cc. à peu près et on la met dans un vase conique en verre de Bohême ; on lui ajoute une quantité suffisante d'HCl très étendu, de façon à obtenir une réaction nettement acide au papier de tournesol, puis de l'eau de brome en très grand excès et on agite vigoureusement quelques instants. Un précipité jaunâtre floconneux se forme au début, mais l'agitation le rend plus gélatineux et adhérent en grande partie aux parois du vase. Le tout est abandonné jusqu'à dépôt complet pendant une demi-heure ou une heure. Le liquide surnageant est ensuite décanté sur un filtre d'amiante (1). Le précipité adhérent aux parois du vase est lavé plusieurs fois avec l'eau distillée froide ; cette eau est ensuite versée sur le filtre. Il peut arriver cependant que, lorsque l'excès de brome a été éliminé, l'on obtienne un filtrat trouble ; dans ce cas, il est nécessaire d'ajouter à l'eau de lavage un peu de sulfate de soude, ou même de l'eau bromée. Les auteurs ne déterminent pas le poids du précipité, mais préfèrent doser la quantité d'azote qu'il contient par la méthode de Gunning-Kjeldahl. Pour cela, le contenu du filtre et le tampon de coton de verre sont placés dans le vase où l'on a opéré la précipitation ; on y ajoute 20 cc. de SO^4H^2 concentré ; le vase est recouvert d'un verre de montre et chauffé au-dessus d'un bec de gaz surmonté d'une toile métallique. Lorsque la mousse qui se produit au début a disparu, on ajoute 10 gr. de sulfate de potassium en poudre fine et l'on continue à chauffer très fortement jusqu'à complète décoloration de toute la masse. On laisse refroidir, on dilue avec de l'eau ; on ajoute un excès de soude caustique et l'on chasse l'ammoniaque par distillation ; celle-ci est reçue à la manière ordinaire et déterminée avec de l'acide titré. La quantité d'azote trouvé, multipliée par le facteur 6,33 (ou dans le cas de gélatine par 5,5), donne le poids de matière protéïque précipitée par le brome.

L'expérience a prouvé que le précipité de matière protéïque obtenu par le brome est insoluble dans l'eau et dans HCl dilué. Les matières extractives de la viande sont les seules qui ne se précipitent qu'en solution fortement concentrées, et les précipités formés dans de semblables substances sont dissous en partie par addition d'HCl même très étendu.

1. Ce filtre s'obtient en plaçant dans un tube vertical étiré à un bout un petit tampon de coton de verre, sur lequel on place une petite couche d'amiante bien fibreuse. Le filtre bien conditionné peut être placé sur un flacon à vide et, en s'aidant de la trompe à eau, on obtient une filtration rapide et un liquide très clair.

Les auteurs ont trouvé également que les précipités de matières protéïques produits par le brome sont solubles dans la soude caustique diluée ; les solutions qui en résultent ne sont plus complètement reprécipitées par addition d'HCl.

Pour bien montrer la valeur de la méthode précédemment décrite, les auteurs ont relaté, dans le tableau suivant, les résultats obtenus en opérant sur des substances très diverses. L'azote a été dosé, d'une part, directement dans la substance et, d'autre part, dans le précipité produit par l'eau de brome.

SUBSTANCES	Azote p. 100 — dosage direct	Azote p. 100 — Précipité par le Br. Dos. dans le précipité	Matière azotée calculée avec le fact. ci-dessous — dosage direct	Matière azotée calculée avec le fact. ci-dessous — dos. dans le précip. bromé	Facteur empl.
—	—	—	—	—	—
Gélatine commerciale . . .	14.10	14.00	77.5	77.5	5.5
Gélatine-peptone	14.10	13.90	77.5	76.5	5.5
Albumine sèche commerc.	8.80	8.72	55.8	55.2	
Syntonine d'albumine sèche commerciale.	9.86	A. 9.76	62.41	61.78	6.33
		B. 9.69		61.34	
		C. 9.60		.60.77	
		D. 6.69			
		E. 3.52			
Albumine après digestion avec la pepsine.	8.89	8.81	56.3	55.8	6.33
Blanc d'œuf frais.	1.89	1.88	11.96	11.90	
Syntonine de blanc d'œuf.	1.89	1.89	11.96	11.96	
Albumine-peptone	0.70	0.69	4.43	4.37	
Extrait de viande.	0.33	0.004	2.11	0.03	

L'examen de ce tableau fait voir que, sur toutes les substances employées, les matières protéïques et gélatinoïdes ont été entièrement précipitées par l'eau de brome, sauf dans le cas de l'extrait de viande, où les résultats sont fort incertains, et dans la syntonine d'albumine commerciale, où les expériences D et E ont donné des résultats bien au-dessous de la moyenne, mais en voici l'explication :

A est une solution de syntonine qui a été précipitée directement par l'eau bromée sans neutralisation préalable.

B est la même solution, mais neutralisée avant la précipitation.

C solution rendue fortement alcaline et réacidifiée avant précipitation.

D solution rendue fortement alcaline avec la soude, précipitée par l'eau de brome, et acidifiée après une demi-heure.

E solution rendue fortement alcaline, précipitée par l'eau de brome et acidifiée après vingt-quatre heures.

Ces dernières expériences prouvent que, dans le cas d'une syntonime, pour être sûr d'obtenir des résultats exacts, il faut précipiter en solution acide ou neutre et éviter autant que possible l'alcalinité.

Pour le cas des extraits de viande, dans le but d'obtenir un do-

sage exact des matières protéiques, les auteurs ont modifié leurs méthodes de la façon suivante, qui paraît donner des résultats assez rigoureux :

L'extrait est dissous dans 20 fois son poids d'eau, et la solution obtenue est saturée avec du sulfate de zinc, on précipite alors, par l'eau bromée, le précipité formé est redissous par addition suffisante d'eau et reprécité par HCl. En opérant comme il vient d'être dit, la précipitation des substances protéïques est complète; elle ne le serait cependant pas si l'on ajoutait HCl avant l'eau bromée. Par ce dernier procédé, il a été possible de démontrer, dans l'extrait de viande Liebig, l'existence d'une forte quantité de peptone ; ce qui confirme les conclusions, sur ce point, de Konig et Bomer. H. C.

Essai de la margarine. — (Instructions contenues dans la circulaire du 28 août 1897, pour l'application de la loi allemande du 15 juin 1897). — *Essai de la margarine.* — La margarine doit contenir une proportion déterminée d'huile de sésame (1). 20 à 30 gr. de margarine sont placés dans un tube à réaction et fondus dans un bain d'eau tiède. Quand l'eau s'est déposée au fond du tube, on filtre sur un filtre sec la graisse surnageante ; 10 cc. de graisse, fondue et filtrée, sont agités pendant environ une demi-minute, dans un petit entonnoir cylindrique à décantation, avec 100 cc. d'HCl (D = 1 25).

a) Si, après repos, la couche acide inférieure n'est pas colorée en rouge, on laisse écouler HCl par le robinet de l'entonnoir à décantation ; l'on verse 4 cc. de la graisse contenue dans ledit entonnoir ; dans une petite éprouvette graduée, on ajoute 0 cc. 1 d'une solution alcoolique de furfurol à 1 p. 100 et 100 cc. d'HCl (D = 1,19) ; on agite fortement pendant une demi-minute et on laisse déposer un instant. Si la margarine contient la quantité prescrite d'huile de sésame, l'acide qui se sépare à la partie inférieure doit être fortement coloré en rouge.

b) Si, après repos, la couche acide supérieure est colorée en rouge, on laisse écouler HCl ; on ajoute à la graisse 10 nouveaux cc. d'HCl (D = 1,125) et l'on agite une demi-minute. Si l'acide qui se sépare est encore coloré en rouge, on le laisse écouler ; on renouvelle le traitement par HCl, jusqu'à ce que ce dernier passe incolore, ce qui se produit généralement après 2 ou 3 agitations. L'acide étant écoulé, on fait, sur la graisse fondue et filtrée, la réaction avec HCl et le furfurol, comme il a été dit en *a*.

Essai de l'huile de foie de morue. — M. CARCANO (*Boll. chimico farmaceutico*, 1897, p. 64).— L'huile de foie de morue

1. Voir plus loin p. 108.

est toujours faiblement acide au tournesol ; cette réaction s'obtient en agitant à plusieurs reprises une certaine quantité d'huile avec de l'alcool neutre et en essayant au tournesol l'alcool décanté.

La densité varie de 0,920 à 0,927.

L'indice de Kœttstorffer est de 183 à 206.

Pour obtenir l'échauffement sulfurique, on mélange l'huile, portée d'abord à 15 degrés, avec SO^4H^2 à 63°, en agitant pendant trois minutes ; l'élévation de température est de 95 degrés environ.

L'indice d'iode est variable ; il oscille entre 126,8 et 156,6 ; une même huile peut, au bout de peu de temps, donner deux nombres différents.

Le réfractomètre donne de bien meilleures indications, surtout lorsqu'il y a mélange avec des huiles végétales.

Le réfractomètre de Zeiss donne 75° à 25 degrés ; avec une huile rance, on a 79°.

Une goutte d'huile de foie de morue, dissoute dans 2 cc. de sulfure de carbone, donne, avec une goutte de SO^4H^2, une coloration violet améthyste, qui dure cinq minutes et passe au rouge brique.

L'huile de phoque donne d'emblée la coloration rouge brique. La durée et l'intensité de la coloration sont proportionnelles à la quantité d'huile étrangère.

A. D.

Essai du baume du Pérou. — M. DIETERICH (*Berichte pharm. Gesell.*, 1896, p. 247). — *Indice de saponification*. — On pèse 1 gr. de baume dans un ballon de 500 cc.; on ajoute 50 cc. de benzine de pétrole (D = 0,700) et 50 cc. de solution alcoolique de potasse N/2, et on laisse en contact, à la température ordinaire, pendant vingt-quatre heures, en agitant fréquemment. Au bout de ce temps, on ajoute 300 cc. d'eau, et on titre l'excès d'alcali avec SO^4H^2 N/2, en présence de la phénolphtaléine. Le nombre de cc. de potasse N/2 employés à la saponification, multiplié par le facteur 28, donne l'indice ou nombre de saponification. Il est ordinairement compris entre 260 et 270. *La falsification a pour effet de l'abaisser.*

Acidité. — On dose l'acidité comme à l'ordinaire, sur la solution alcoolique du baume, avec une solution de potasse alcoolique N/10. L'indice d'acidité varie entre 68 et 80. *Les falsifications l'élèvent.*

Cinnaméine. — On dose la cinnaméine en dissolvant 1 gr. de baume dans l'éther, filtrant, ajoutant 20 cc. de soude à 2 p. 100 et agitant. La couche d'éther, qui se sépare par le repos, contient la cinnaméine. On la sépare, on la fait évaporer à l'air libre, et l'on pèse le résidu. La teneur oscille entre 65 et 75 p. 100.

C. F.

Recherche du curcuma dans la poudre de rhubarbe. — M. A. JAWOROWSKY (*Pharmaceutische Zeits, f. Russland*, 1897, 36. p. 543). — 1 gr. environ de la rhubarbe en poudre à examiner est agité pendant quelques minutes avec 10 cc. de chloroforme. On filtre, on ajoute au chloroforme 15 fois son volume de benzine de pétrole, on agite et on divise la solution en deux portions. A l'une, on ajoute 2 à 3 cc. de SO^4H^2, à l'autre 1 à 1 cc. 5 de solution saturée de borax.

Dans le cas de rhubarbe pure : 1°) l'extrait au chloroforme possède une belle couleur jaune paille, qui disparaît par le mélange de benzine. 2°) L'agitation avec l'acide sulfurique colore celui-ci en brun-clair, tandis que la liqueur reste incolore. 3°) L'agitation de la seconde portion avec la solution de borax ne donne lieu à aucune coloration. Dans le cas contraire, c'est-à-dire s'il y a du curcuma, le chloroforme est coloré en jaune-brunâtre avec fluorescence verdâtre. L'addition de benzine de pétrole provoque la formation d'un précipité floconneux jaune ; cependant la liqueur claire surnageante reste jaune et fluorescente. Par agitation avec l'acide sulfurique du mélange de chloroforme et de benzine. il y a coloration violette de ce dernier, tandis que l'acide passe au rouge fuchsine, puis successivement au rouge brun et enfin au jaune-brun. L'agitation avec la solution de borax colore celle-ci en violet, sans aucun changement pour le mélange de chloroforme et benzine.

Ces réactions du curcuma sont très fidèles et permettent sûrement d'en reconnaître la présence dans la rhubarbe.

C. F.

Dosage rapide du menthol. — M. GARFIELD (*Pharm. Centralhalle*, 1897, p. 631) — L'auteur recommande la méthode suivante pour doser rapidement le menthol dans l'essence de menthe poivrée : on pèse 5 gr. d'essence, qu'on mélange avec 5 cc. d'acide acétique anhydre dans un ballon muni d'un réfrigérant condensateur rempli de fragments de verre ; on fait bouillir pendant trente minutes ; pendant ce temps, on titre exactement l'acide acétique au moyen de la liqueur de soude normale, en employant la phtaléine du phénol comme indicateur ; lorsque la liqueur est refroidie, on lave à l'eau le condensateur, et on titre à nouveau, par la soude normale, l'acidité de la liqueur restant ; la différence entre les deux titrages, multipliée par 0,156, donne la teneur en menthol de la matière essayée.

C. F.

Recherche de l'ergot de seigle dans la farine. — M. MILLER (*Journ. de pharm. et de chimie*, 15 déc. 1897, p. 553, d'après *Journ. Soc. phys. chim.*, t. XXVIII, p. 824, fasc. 8). — L'auteur a examiné une farine contenant une très faible quantité

d'ergot (0,1 p. 100 au plus), qui donnait à l'extrait alcoolique une coloration rose très nette, aussi intense que si la proportion d'ergot eût été de 1 p. 100. Dans cette farine, on remarque des débris de l'enveloppe du grain ayant une teinte bleu-verdâtre, se colorant en rouge par l'alcool acidulé et communiquant la même coloration à l'extrait alcoolique. Les solutions concentrées seules donnent des différences dans les réactions colorées de cette farine et de l'ergot. L'extrait alcoolique de cette farine prend alors une coloration rouge avec nuance rose très nette, tandis que l'ergot donne une coloration rouge-brique.

Dosage volumétrique des sucres réducteurs. — M. E. RIEGLER (*Zeits. f. analyt. Chemie*, janvier 1898, page 22). — Le principe de la méthode consiste à titrer 1° le cuivre d'un volume déterminé de Fehling, 2° le cuivre restant dans un volume égal de cette liqueur après sa réduction par le corps à doser et cela iodométriquement par la méthode de Haene. La 1re opération se fait une fois pour toutes et n'est plus indispensable quand on est fixé sur le titre exact de la liqueur de Fehling et de la solution N/10 de thiosulfate employées pour le titrage.

De l'équation de réaction ci-dessous, sur laquelle est basé le procédé : $2\ CuSO^4 + 4KI = 2K^2SO^4 + Cu^2I^2 + I^2$, il résulte que chaque cc. de solution N/10 de thiosulfate employé jusqu'à disparition de la teinte bleue correspond à 0 gr. 00635 de cuivre.

Si les solutions sont bien préparées, 10 cc. de liqueur de Fehling correspondent à 27 cc. 8 de thiosulfate et la quantité de cuivre entrant en jeu est de 27,8 × 0 gr. 00635 = 0 gr. 1765.

Pour faire un dosage de sucre interverti, par exemple, on introduit, dans un Becher d'environ 200 cc. de capacité, 10 cc. exactement mesurés de solution cuprique, 10 cc. de solution alcaline de sel de Seignette, environ 30 cc. d'eau et l'on porte à l'ébullition; puis, à l'aide d'une pipette, on introduit 10 cc. de la solution sucrée à titrer, dont la concentration ne doit pas dépasser 1 pour 100 de sucre et l'on maintient l'ébullition pendant quelques secondes. On laisse ensuite déposer le précipité, on filtre et on lave à fond avec environ 80 cc. d'eau. A la liqueur filtrée, reçue dans un ballon d'environ 200 cc. ; on ajoute 2 gr. de SO^4H^2 concentré, on mélange et on laisse refroidir ; puis on ajoute à la liqueur environ 1 gr. d'iodure de potassium dissous dans 10 cc. d'eau, on agite et l'on attend environ 10 minutes. Après avoir versé 3 à 4 cc. de solution d'amidon, on titre à l'aide de la solution N/10 de thiosulfate jusqu'à disparition de la teinte bleue qui doit persister pendant 5 minutes.

On lit la quantité V de thiosulfate employée et le produit (27,8 — V) × 0.00635 donne la quantité de cuivre réduit par le sucre.

La solution cuprique est préparée en dissolvant 34 gr. 64 de

sulfate de cuivre cristallisé dans 500 cc. d'eau et celle de sel de Seignette ; 173 gr. de sel de Seignette et 50 gr. de soude caustique dans 500 cc. d'eau.

Dosage du lactose dans le lait. — Il faut, au préalable, séparer les matières albuminoïdes, ce qui se fait d'une façon parfaite et complète au moyen dé l'asaprol. Ce réactif se prépare en dissolvant dans 500 cc. d'eau distillée 15 gr. d'asaprol et 15 gr. d'acide citrique pulvérisé et filtrant après dissolution. On introduit, dans un ballon jaugé de 100 cc., 15 cc. de ce réactif (qui se conserve indéfiniment sans altération), puis, à l'aide d'une pipette, 10 cc. de lait et l'on complète jusqu'au trait avec de l'eau distillée, on agite ; on chauffe jusqu'à 60 degrés et l'on filtre. Du liquide filtré, absolument limpide et exempt de matières albuminoïdes, on prélève 20 cc. que l'on place dans un Becher de 200 cc., on y ajoute 10 cc. de solution cuivrique, 10 cc. de solution de sel de Seignette et environ 30 cc. d'eau ; on mélange et l'on fait bouillir pendant 6 minutes. On laisse déposer, on filtre le liquide encore chaud, on lave et l'on traite le liquide filtré de la même façon que cela a été dit pour le sucre interverti. Au moyen de la table de Soxhl et on cherche la quantité de lactose correspondante à celle du cuivre réduit. Dans cet essai la quantité de lactose trouvée correspondant à 2 cc. du lait essayé.

Le coagulum précipité et recueilli sur le filtre peut-être desséché et épuisé par l'éther pour le dosage de la matière grasse, et le résidu traité par la méthode de Kjeldahl pour la détermination de l'azote total.

Cette méthode de dosage du lactose dans le lait donne des résultats qui concordent d'une façon absolue avec les méthodes pondérales. F. S.

Recherche du sucre de fécule dans les vins. — M. G. MORPURGO (*Giornale di Farmacia de Trieste*, 1897, p. 326). — L'auteur a examiné deux échantillons de vin présentant une saveur amère anormale. Ce vin, très trouble, était difficile à clarifier par filtration. Le producteur affirmait avoir ajouté dans le moût du sucre interverti très pur.

L'analyse des deux échantillons a donné :

	Vin blanc.	Vin rouge.
	—	—
Poids spécifique à 15 degrés	0,9979	0,9986
Alcool p. 100 en volume	8,45	8,63
Alcool en poids p. 100.	6,78	6,93
Extrait p. 100 cc.	1,7644	2,185
Matières réductrices (en glucose) . . .	0,3366	0,3810
Acidité (en acide tartrique)	0,5130	0,5540
Crème de tartre.	0,3450	0,3570
Acide tartrique libre	0,014	traces.

Glycérine.	0,8600	0,8000
Cendres	0,2490	0,2210
Acide phosphorique	0,075	0,077
Pouvoir rotatoire	+ 1°40	+ 1°50

Les deux vins étaient fortement dextrogyres, indice de l'emploi de sucre de fécule impur. La quantité de glycérine était plus élevée que la normale et la glycérine obtenue avait une saveur assez amère ; dissoute dans l'alcool, traitée par une petite quantité de noir animal, filtrée et évaporée, elle avait perdu sa saveur amère et sa teneur, pour le vin blanc, était tombée de 0,86 à 0,66.

L'examen d'un échantillon du sucre interverti, qui avait servi à sucrer le moût, a démontré que c'était du sucre de fécule impur.

L'auteur conclut que la déviation à droite d'un vin n'est pas une preuve suffisante de l'emploi du sucre de fécule, tandis que la saveur de la glycérine est une indication certaine.

A. D.

Détermination de la glycérine.— M. W. E. GARRIGUES (*Proc. Eng. Soc. Western. Pa.*, 1897, p. 271). — L'auteur examine les trois principales méthodes de dosage de la glycérine : celle par oxydation de Benedikt et Zsigmondy, la méthode à la triacétine de Benedikt et Cantor, et la méthode de Hehner au bichromate de potasse.

L'auteur conclut que la meilleure méthode de dosage de la glycérine brute est celle de Benedikt et Cantor. Pour les lessives de savonnerie, il préfère la méthode au bichromate et conseille de ne pas employer l'acétate de plomb pour clarifier les lessives ou la glycérine brute, SO^4H^2 étant suffisant pour obtenir ce résultat. Cependant, on peut employer un peu d'acétate de plomb, dans la clarification des lessives provenant des fabriques de bougie, afin d'éliminer toute trace de matières organiques.

P. T.

BIBLIOGRAPHIE

Traité pratique d'analyse chimique et microbienne des eaux d'alimentation, par F. Baucher et G. Dommergue ; 1 brochure in-18 jésus de 101 pages. En vente chez MM. Pelliot et Hofman, 26, rue du Roi de Sicile (envoi franco contre mandat-poste de 2 francs). — L'analyse des eaux destinées à l'alimentation est une des plus délicates et le chimiste qui en accepte la mission ne saurait s'entourer de trop de renseignements et de trop de précautions. Encore peut-il souvent s'attendre à être l'objet de critiques. Dans ce petit volume, qui est comme le résumé de recherches longtemps poursuivies, les auteurs

ont cherché à donner au chimiste, qui est chargé d'une telle analyse, tous les renseignements pratiques qu'il lui est indispensable de connaître.

La première partie est consacrée à l'analyse chimique : elle est traitée avec netteté et méthode : les procédés simples et essentiels y sont décrits.

La seconde partie, l'analyse microbienne, est fort habilement traitée ; on voit que le souci des auteurs a été de présenter les méthodes les plus simples et les plus pratiques que l'on peut actuellement mettre en œuvre dans l'analyse des eaux potables. Les auteurs y passent d'abord en revue les différents milieux de culture, en indiquant la manière de les préparer. Ils indiquent ensuite toutes les précautions qu'on doit prendre pour recueillir les échantillons d'eaux destinés à l'analyse microbienne.

Vient ensuite l'étude des procédés de numération globale des bactéries et la classification des eaux d'après leur teneur en microbes.

La recherche si importante des bacilles suspects et en particulier du bactérium coli et du bacille typhique est fort bien traitée. Cette recherche, restée longtemps incertaine, est aujourd'hui relativement facile et les auteurs donnent le moyen de l'effectuer assez simplement et avec une précision suffisante.

En résumé : excellent petit manuel pratique que les chimistes consulteront avec intérêt. X. R.

Guide pratique pour les analyses de bactériologie clinique (pus, sang, crachats, exsudats de la gorge, lait, urine, matières fécales, eau, sol), par Léon Feltz, 1 vol in-18 de 271 pages, avec 104 figures (J. B. Baillère, éditeur). Prix cartonné : 3 fr. — Dans les ouvrages de bactériologie, la partie technique est toujours traitée avec beaucoup plus de développements que la partie analytique. Aussi l'auteur a-t-il jugé qu'il était utile, à côté du magistral *Traité de Bactériologie* du professeur Macé, à côté de la *Technique Microbiologique* du Dr Besson, de publier un *Guide pratique*, rédigé spécialement en vue des *analyses de Bactériologie clinique*.

Une analyse bactériologique est une opération délicate, exigeant de l'expérimentateur, une attention soutenue et une grande sagacité pour le choix à faire, dans chaque cas, parmi les méthodes multiples décrites dans les traités de bactériologie.

Le chimiste ou le pharmacien, appelé à faire une analyse bactériologique, devra presque toujours consacrer un temps précieux à feuilleter de gros volumes pour chercher les données qui lui sont indispensables.

M. Feltz a réussi à rendre ces recherches plus faciles en réunissant dans ce *Guide* les procédés les plus simples et les méthodes qui, sans rien perdre de leur précision, permettent d'éviter l'emploi d'appareils trop compliqués ou trop coûteux.

Après avoir étudié d'une manière générale les diverses méthodes employées pour faire une analyse bactériologique, la technique pour les aérobies et les anaérobies, la méthode expérimentale et les matières colorantes employées dans les analyses bactériologiques, M. Feltz en expose l'application aux analyses du pus, du sang, des crachats, des exsudats de la gorge, du lait, de l'urine, des matières fécales, de l'eau, et du sol. Il fait suivre chaque analyse de l'interprétation des résultats, telle qu'elle a été donnée par les maîtres dont l'opinion fait autorité.

L'ouvrage se termine par une série de tableaux des caractères des microbes pathogènes.

Les explosifs nitrés. (traité pratique concernant les propriétés, la fabrication et l'analyse des substances organiques explosibles nitrées, y compris les fulminates, les poudres sans fumée et le celluloïd), par P. G. SANFORD ; traduit de l'anglais par J. DANIEL. 1 vol. de 235 pages avec 43 figures (Gauthier Villars, éditeur). Prix 6 fr. — Les explosifs nitrés tendent à se substituer de plus en plus aux agents explosifs primitivement employés ; aussi le traité de M. Sanford, présenté au public français par M. Daniel, est-il appelé à rendre de réels services.

Les auteurs traitent d'abord de la fabrication et des propriétés des explosifs, et les chapitres II à V sont successivement consacrés à la nitroglycérine, aux dynamites, aux nitrocelluloses et aux dérivés nitrés des composés aromatiques.

Le chapitre VI traite des poudres sans fumée qui ont été l'objet, au cours de ces dernières années, de grands perfectionnements. Les personnes qui s'intéressent à cette question y trouveront des documents du plus haut intérêt.

Le chapitre VII intéresse plus spécialement nos lecteurs : il est relatif à l'analyse des explosifs. Les auteurs indiquent la méthode qu'il faut suivre pour analyser chaque sorte d'explosif ; tous les détails utiles à connaître sont indiqués pour faciliter la tâche de l'analyste.

Le chapitre VII est également fort intéressant pour les chimistes : il est relatif au point d'inflammation des explosifs et à leur essai de résistance à la chaleur. Enfin, le dernier chapitre est relatif à la puissance des matières explosibles.

En résumé, cet ouvrage donne sur les explosifs tous les renseignements qu'il peut être utile aux ingénieurs et aux chimistes de connaître et il sera lu par eux avec un grand intérêt.

Agenda du chimiste pour 1898, 1 vol. de 530 pages (Hachette et Cie, éditeurs). Prix : 2 fr. 50. — Tous nos lecteurs font usage de l'agenda du chimiste, qui leur rend dans le laboratoire des services journaliers. Il nous suffira donc de leur indiquer les notices qui composent le supplément de 1898.

M. Ch. Lauth a retracé la biographie de *Paul Schutzenberger* et a fait l'analyse succinte de ses nombreux travaux. Il insiste particulièrement sur les travaux relatifs à la constitution des matières albuminoïdes, qui sont, dit-il, « une œuvre colossale, digne de toute admiration, non seulement par la sagacité et la patience qu'elle met en relief chez cet habile opérateur, mais encore pour les résultats qu'il a obtenus et qui ont fixé définitivement nos vues sur un sujet des plus difficiles à aborder ».

M. Auger, chef des travaux chimiques à la faculté des Sciences de Paris, a donné des tableaux méthodiques pour l'*analyse qualitative des principales matières colorantes artificielles*.

Enfin, une importante notice de M. Chaumat est relative à l'électrochimie. L'auteur a cherché à résumer les principes de cette science nouvelle, en faisant un choix parmi les lois et les faits fondamentaux de l'électrochimie.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Loi allemande sur la margarine. — En exécution des prescriptions de la loi du 15 juin 1897, concernant le commerce du beurre, du fromage, du saindoux et de leurs succédanés, le Conseil fédéral a prescrit les déterminations suivantes :

1° Pour faciliter la distinction de la margarine et du fromage de margarine destinés au commerce, il est prescrit d'ajouter de l'huile de sésame aux graisses destinées à leur fabrication.

Pour 100 parties en poids de graisses et d'huiles employées, la quantité d'huile de sésame ajoutée doit être d'au moins 10 parties en poids pour la margarine et au moins 5 parties en poids pour le fromage de margarine.

2° L'huile de sésame employée doit donner les réactions suivantes :

Si l'on agite un mélange de 0,5 partie en volume d'huile de sésame avec 99,5 parties en volume d'huile de coton ou d'arachide avec 100 volumes d'HCl fumant (D = 1,19) et quelques gouttes d'une solution alcoolique à 2 p. 100 de furfurol, la couche acide qui se forme sous la couche huileuse doit prendre une coloration rouge bien nette.

Le furfurol servant à cette réaction doit être incolore.

Concours ouvert par la Chambre de commerce de Côme. — 1° Trouver un procédé direct, simple et rationnel pour déceler qualitativement, et si possible quantitativement, les matières ajoutées à la soie brute et filée pour en augmenter le poids, telles que : fibrine, savon, glycérine, pectine, gomme, huile, sucre, dextrine, sels minéraux, gélatine, etc.

2° Une installation simple et pratique pour exécuter ces recherches avec la plus grande facilité possible.

Les travaux peuvent être écrits en italien, en français ou en allemand. Ils doivent être parvenus au plus tard le 30 juin 1898 au secrétaire de la chambre de commerce de Côme et ils seront signés d'une devise reproduite sur une enveloppe fermée contenant le nom et l'adresse de l'auteur.

Une prime de 1000 francs, qui pourra être partagée, sera décernée à l'auteur du meilleur travail.

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOI

Le Gérant : C. CRINON.

Laval. — Imprimerie Parisienne L. BARNÉOUD et Cie, 8, rue Ricordaine.

TRAVAUX ORIGINAUX

Sur les essais de l'aluminium.

Par M. BALLAND.

Dans ma note sur l'*Essai des ustensiles en aluminium*, présentée à l'Académie des Sciences, le 8 juin 1897, et analysée par les *Annales de chimie analytique* du 15 juillet 1897, je n'ai pas eu la prétention d'ajouter un nouveau mode d'analyse de l'aluminium et de ses alliages aux différentes méthodes qui ont été proposées depuis Sainte-Claire Deville (1). Il ne s'agit, dans la note visée que d'un simple essai, permettant de s'assurer rapidement qu'un objet en aluminium satisfait ou ne satisfait pas à certaines conditions de pureté prescrites par le cahier des charges relatif à la fourniture des ustensiles en aluminium dans l'armée, conditions que j'ai eu, d'ailleurs, le soin de rappeler, avec les limites de tolérance, afin d'éviter tout équivoque. Il est indispensable de suivre exactement la marche indiquée et de laisser, au début, les réactions se poursuivre lentement sans chauffer. Le métal, amené par le marteau à l'état de lame très mince, doit être coupé en petits filets. La solution d'acide chlorhydrique ne doit pas être inférieure à 50 cc., soit 10 cc. d'acide pour 0 gr. 5 de métal. Malgré cet excès d'acide, l'attaque à froid est incomplète, et il est nécessaire d'avoir recours à une douce chaleur pendant deux ou trois heures, afin de dissoudre les dernières traces d'aluminium et de fer retenues par le silicium (2).

Pour l'aluminium allié au cuivre, moins résistant à l'acide chlorhydrique, il faut également éviter une action trop brusque : 50 cc. de solution au 1/10e, soit 5 cc. d'acide pour 0 gr. 5 de métal, suffisent. L'acide, comme on peut s'en assurer en suivant l'attaque pas à pas sur une série de fioles semblables, ne se porte sur le cuivre que lorsque l'aluminium et le fer ont disparu. Le passage à l'étuve, après l'attaque à froid, doit être de courte durée (quinze à vingt minutes). Au delà, tout dégagement de gaz ayant cessé, le cuivre se dissout de plus en plus, mais avec une extrême lenteur.

(1) H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE. *De l'aluminium*, Paris, Mallet-Bachelier, 1859. — REGELSBERGER. *Moniteur Scientifique*, 1892. — MOISSAN. *Comptes rendus*, 1895. — JAMES OTIS HANDY. *Annales de chimie analytique*, 1897, p. 52. — F. JEAN. *Annales de chimie analytique*, 1897, p. 61.

(2) J'ai eu le tort, dans ma première note, d'associer le carbone au silicium, car on ne le trouve plus dans l'aluminium qu'en proportions pour ainsi dire infinitésimales. Le fer, qui tend à diminuer, reste toujours la principale impureté.

Les expériences relatives au traitement de l'aluminium et de ses alliages, rapportées récemment par M. Defacqz (*Annales de chimie analytique*, du 15 février 1898), n'affaiblissent pas la portée de nos essais. Prenons, par exemple, l'aluminium seul. En traitant 400 gr. d'aluminium par 11 litres d'acide chlorhydrique au 1/5e, M. Defacqz a obtenu un résidu, dont le poids n'est pas donné, qui contient, en moyenne, 1,50 pour 100 d'oxyde de fer (soit 1,05 de fer) et 5 pour 100 d'alumine.

En se plaçant exactement dans les conditions que j'ai indiquées, avec 40 litres d'acide étendu, au lieu de 11 litres, les oxydes de fer et d'aluminium seraient vraisemblablement en moindre quantité. Toutefois, même en acceptant les chiffres de M. Defacqz, si l'on observe que les aluminiums laissent aujourd'hui généralement moins de 0,1 pour 100 de matières insolubles dans l'acide chlorhydrique étendu, à raison de 55 cc. d'acide pour 0 gr. 5 de métal, on conviendra que le mode d'essai que j'emploie, s'il n'est pas rigoureusement scientifique, offre néanmoins, dans la pratique commerciale, des garanties suffisantes.

Recherche de quelques matières colorantes ajoutées au lait et plus particulièrement du rocou.

Par M. J. Froidevaux, chimiste au Laboratoire municipal.

Depuis quelques mois, une grande partie du lait mis en vente à Paris est coloré artificiellement ; la matière colorante est ajoutée en quantité suffisante pour masquer la teinte bleuâtre des laits mouillés ou écrémés, mais cette quantité est assez minime pour ne pas éveiller l'attention de l'acheteur (1), de sorte qu'à première vue, il est difficile de reconnaître les laits colorés, si l'on n'a, comme terme de comparaison, un lait de provenance certaine que l'on sait exempt de matière colorante, soit qu'un essai préalable en ait démontré l'absence, soit qu'il ait été trait en présence d'un inspecteur.

Quelques maisons sérieuses se sont laissé entraîner par le mouvement général, afin de donner à leurs produits une apparence plus engageante, sacrifiant ainsi au préjugé assez répandu et plus ou moins erroné qui attribue une teinte jaunâtre aux laits riches en beurre.

On ne peut songer à appliquer à ces laits les méthodes ordinaires de recherches, par suite de la très faible quantité de ma-

(1) Une solution de rocou prélevée dans un dépôt de lait, dont l'extrait sec est de 91 gr. 9 par litre, était ajoutée dans la proportion de 30 cent. cubes par pot de 140 litres.

tière colorante qu'ils contiennent, et surtout à cause des différents éléments du lait dont il est très difficile de se débarrasser complètement, parce qu'ils passent dans les dissolvants, masquent les réactions, etc. Nous nous sommes donc arrêtés aux caractères suivants, qui peuvent être déterminés facilement et qui sont suffisants pour caractériser les matières colorantes les plus susceptibles d'être ajoutées au lait.

Aspect du lait. — Le lait qui vient d'être trait est généralement blanc ; il faut donc toujours se méfier d'un échantillon qui présente, même la plus légère teinte, quelque faible qu'elle soit. A moins que l'on ne se trouve en présence d'un lait qui a subi l'ébullition ou la stérilisation par la chaleur, il faudra donc rechercher la matière colorante, si l'on observe la moindre teinte. Ce premier examen peut déjà donner d'utiles indications pour les recherches ultérieures.

Le lait additionné de *rocou* présente une teinte *couleur chair.*

Le lait additionné de *safran* présente une teinte *jaune légèrement orangée.*

Le lait additionné de *curcuma* présente une teinte *jaune légèrement verdâtre.*

Le lait additionné de *carotte* présente une teinte *jaune orangée.*

Le lait additionné d'*orangé III Poirier* présente une teinte *couleur chair.*

Action de l'acide chlorhydrique. — Un centimètre cube d'acide chlorhydrique pur, ajouté à 20 centimètres cubes de lait, augmente un peu l'intensité de la teinte, lorsque celle-ci est due à une matière colorante d'origine végétale ; elle la fait virer au *rose franc,* quand on se trouve en présence de l'*orangé III.*

Action de l'ammoniaque. — L'ammoniaque ne fait pas varier sensiblement la teinte, sauf lorsque le lait est additionné de *curcuma* ; il passe alors du jaune verdâtre au *jaune brun,* en prenant un ton plus intense.

Coagulum. — 250 centimètres cubes de lait, auxquels on a ajouté 5 à 6 gouttes de présure, sont abandonnés à une température de 25 à 30 degrés pendant 15 heures environ ; au bout de ce temps, le lait s'est pris en masse ; on jette le coagulum sur un filtre et on le laisse s'égoutter. Lorsque le colorant est d'origine végétale, il se fixe en totalité ou en partie sur la caséine, en formant une véritable laque. On détermine ainsi aisément la coloration de tel lait qu'il était presque impossible de constater au premier abord sur l'échantillon frais.

	Aspect du coagulum	Aspect du petit lait
Lait pur..................	blanc	lég[t] jaunâtre.
Lait additionné de rocou....	couleur chair	id.
— — safran....	jaune	d'un jaune plus intense que le pet.lait normal.
— — curcuma.	jaune verdâtre	lég[t] jaunâtre.
— — carotte...	jaune d'or	jaune d'or.
— — d'orangé III.	blanc	lég[t] jaunâtre.

On peut obtenir une teinture sur papier avec les petits laits provenant d'échantillons additionnés de safran ou de curcuma.

Pour cela,on verse 80 à 100 cent. cubes de petit lait dans un becher de 125 cent. cubes; on y place une plaque de papier blanc à filtrer; on laisse l'action se prolonger à froid (1) pendant quatre jours; on couvre le becher d'une plaque de verre pour éviter autant que possible l'évaporation; au bout de ce temps, on décante, on lave la bande et on la sèche entre plusieurs doubles de papier filtre; si elle est colorée en *jaune*, on peut se trouver en présence du *safran* ou du *curcuma.*

Traitement par la liqueur d'Adam et teinture sur papier. — Cet essai est caractéristique pour le rocou et le safran; il permet de les distinguer des autres colorants indiqués ci-dessus.

50 cent. cubes de lait sont traités par un volume égal de la liqueur d'Adam (2) dans une boule à décantation ordinaire; on agite avec soin; on laisse reposer une demi-heure; le mélange se sépare alors en deux couches, la couche éthérée supérieure renferme toute la matière grasse (c'est à cause de cette particularité que le rocou et le safran ne s'y dissolvent qu'en très petite quantité); on transvase doucement la couche inférieure dans un petit becher et on y fait une teinture sur papier, comme il a été indiqué précédemment; si, après 4 jours d'immersion, celui-ci est coloré en *rose orangé*, on se trouve en présence du *rocou*. La bande bien desséchée entre deux doubles de papier filtre est séparée en deux parties; sur l'une, on verse une goutte d'acide sulfurique pur à

(1) A chaud, les matières albuminoïdes encore dissoutes se déposeraient sur le papier en formant un enduit protecteur qui empêcherait l'action de la matière colorante.

(2) Adam, pour son procédé de dosage de la matière grasse du lait, emploie le mélange suivant :

Alcool à 96°.	833 cent. cubes	compléter à un litre,
Ammoniaque (densité 0,925) .	30 cent. cubes	avec de l'eau distillée.
Ajouter éther lavé à l'eau. .	1.100 cent. cubes.	

Recherche de quelques matières colorantes ajoutées au lait

Tableau récapitulatif

	Précipitation par la présure			Action directe sur le lait		Action de la liqueur d'Adam		
	Aspect du coagulum	Petit lait		de l'acide chlorhydrique	de l'ammoniaque	Couche éthérée supérieure	Couche inférieure	Teinture sur papier à l'aide de la couche inférieure
		Aspect	Teinture sur papier					
Lait pur......	blanc	lég^{t} jaunâtre	pas d'action	pas d'action	pas d'action	incolore ou très lég^{t} jaunâtre	très légèrem^{t} jaunâtre	pas d'action.
Rocou........	couleur chair	id.	id.	La coloration du lait reste la même	id.	id.	jaune plus intense que pour le lait normal	rose orangé, l'acide sulfurique très étendu fait virer la coloration au rose franc.
Safran........	jaune	jaune plus intense que le petit lait normal	jaune		id.	id.	id.	jaune, l'acide sulfurique étendu fait virer la coloration au jaune très lég^{t} orangé.
Curcuma	jaune verdâtre	lég^{t} jaunâtre	jaune		jaune brun	colorat. jaune plus intense	rose chair	pas d'action.
Carotte.......	jaune d'or	jaune d'or	pas d'action		pas d'action	incolore ou très lég^{t} jaunâtre	jaune plus intense que pour le lait normal	id.
Orangé III Poirier........	blanc	lég^{t} jaunâtre	id.	vire au rose franc	id.	id.	très lég^{t} jaunâtre	id.

66 degrés Baumé, qui donne une coloration *bleue* avant d'attaquer le papier ; l'autre partie est plongée dans l'acide sulfurique très étendu (à 2 p. 100 par exemple), qui la fait virer au *rose franc*.

En présence du *safran*, le papier est coloré en *jaune*, qui vire au *jaune légèrement orangé* par l'action de l'acide sulfurique étendu.

Ces teintures sur papier sont toujours appréciables, même lorsque le rocou et le safran ne sont qu'à l'état de traces, alors qu'il serait impossible de s'apercevoir de la moindre coloration suspecte sur le lait lui-même.

Nota.— On peut remplacer, pour les teintures, le papier à filtrer blanc par de petites bandes de toile dont on a enlevé l'apprêt. La toile qui a déjà subi plusieurs blanchissages convient très bien à cet usage.

La chicorée. Sa fabrication. Ses altérations et falsifications.

Par M. A. Ruffin.

On désigne dans le commerce sous le nom de chicorée le produit de la torréfaction des racines de chicorée sauvage (*Cichorium intybus*) de la famille des Synanthérées.

C'est en automne que l'on récolte cette racine, que l'on plante généralement du 15 avril au 15 mai.

Fabrication. — La fabrication de la chicorée comporte différentes opérations bien distinctes :

1° Le *lavage*, suivi du séchage ou *touraillage* ;

2° Le *nettoyage* et la division des cossettes suivant leur grosseur ;

3° La *torréfaction*, le *concassage*, le *broyage*, la *séparation des grains*, le *blondissage* et l'*empaquetage*.

1° Le *lavage* se pratiquait autrefois d'une façon très sommaire, soit dans de grandes cuves, soit dans des cours d'eau, des mares ou fossés voisins des séchoirs.

Aujourd'hui, les appareils de lavage employés sont de modèles nombreux et identiques à ceux que l'on voit dans les sucreries ; ils sont munis d'épierreurs, afin de séparer complètement les racines des pierres et matières étrangères amenées avec elles.

Les racines lavées sont découpées mécaniquement ou à la main, en morceaux de 30, 40 et 50 millimètres, que l'on place sur les plateaux des tourailles.

La touraille est constituée par un certain nombre de tôles perforées, à grande surface. Les racines, découpées ainsi que nous venons de le voir, y sont étendues en couches de 25 à 30 centimètres de hauteur, mais si l'on recherche une bonne préparation, ces couches doivent être de plus faible épaisseur,

Le chauffage des tourailles se fait, en général, au moyen du coke et, comme le plus souvent les tôles sont superposées, l'opération du séchage est rendue continue par chargement et déchargement au fur et à mesure que la dessiccation est obtenue.

Après cette première préparation, les racines sont désignées sous le nom de *cossettes*.

2° *Le nettoyage et la division des cossettes* suivant leur grosseur s'effectue au moyen d'une bluterie munie d'un ventilateur, qui agit sur les cossettes au moment où elles se trouvent projetées sur les toiles métalliques de l'appareil.

Ce travail, qui laisse parfois à désirer, est cependant indispensable, si l'on veut obtenir des cossettes convenables à tous les points de vue pour la torréfaction.

Les cossettes doivent être placées dans un magasin bien sec et autant que possible à l'abri de la lumière et des courants d'air.

Lorsque la dessiccation n'a pas été suffisamment poussée, les cossettes se décolorent et s'altèrent rapidement au bout de quelques mois; bien préparées, elles doivent, quand on les remue, produire un bruit clair et sonnant.

3° *La torréfaction des cossettes* se fait dans de grands brûloirs à café, placés sous des hottes à fort tirage et mis en mouvement par des machines à vapeur ou des manèges. On trouve encore dans de très anciennes fabriques des brûloirs mûs à la main.

Les modèles de brûloirs sont nombreux. Ils sont en tôle et ont environ un mètre de diamètre. Ils tournent sur un feu de coke ou de charbon, le plus souvent de coke.

Dès que les cossettes sont suffisamment torréfiées, on y ajoute 2 p. 100 de beurre, pour les lustrer et leur donner l'aspect de café brûlé; puis, après quelques tours de brûloir, on les verse soit sur le sol, soit dans de grands récipients en tôle où elles se refroidissent, ou encore on se contente de faire tourner le brûloir hors du feu de façon à les faire refroidir.

Un autre brûloir rempli de cossettes touraillées suit immédiatement, pour être soumis à l'opération de la torréfaction. Pour la bonne qualité du produit et la facilité du concassage, il est de toute nécessité que la torréfaction soit arrêtée au moment opportun; l'opérateur reconnaît le terme de l'opération à certains indices particuliers, comme la couleur de la fumée et l'odeur qui se dégage des cossettes.

Lorsqu'elles sont torréfiées, les cossettes passent dans des cylindres composés de disques dentelés qui en opèrent le *concassage*.

Puis, a lieu le blutage, qui fournit de la poudre et de la chicorée en grains de grosseurs différentes.

La partie qui n'a pu traverser les toiles métalliques des bluteuses est de nouveau soumise à l'action des cylindres cannelés qui la préparent à un nouveau blutage.

Enfin, on procède, pour certaines qualités, *au blondissage*, qui consiste à mélanger les grains avec de la poudre impalpable, qui est obtenue à l'aide de meules très lourdes.

L'empaquetage se fait soit à la main, soit au moyen de machines à empaqueter mues par *la vapeur ou à bras*.

Historique. — Les Hollandais adoptèrent les premiers, il y a plus d'un siècle, l'emploi de la chicorée torréfiée pour fabriquer un café factice, dont ils conservèrent le monopole jusqu'en 1801. A cette époque, le procédé de fabrication fut importé par M. d'Orban, à Liège, et par M. Giraud, à Onnaing (Nord).

Depuis, il s'est répandu dans les départements du Nord, du Pas-de-Calais, de l'Aisne, de la Somme, etc...

On compte actuellement en France de 200 à 210 fabriques de chicorée.

L'usage de la chicorée se propâgea surtout en France, à l'époque du blocus continental, époque à laquelle on chercha à remplacer le café, en totalité ou en partie, par différents végétaux indigènes ou acclimatés.

Altérations et falsifications. — La chicorée, torréfiée dans des conditions normales, est d'un beau brun noirâtre. Mal préparée ou mal conservée, elle s'altère rapidement, se gonfle en absorbant l'humidité de l'air, crève les paquets qui la contiennent et se couvre de moisissures composées principalement de *penicillium glaucum* et d'*aspergillus glaucus*. Dans ces conditions, elle est évidemment impropre à la consommation.

Malgré son prix peu élevé, la chicorée torréfiée fut, dès son apparition, l'objet de nombreuses falsifications. Dès 1818, on signale, en effet, une chicorée mélangée de sable et de brique rouge pulvérisée. Peu à peu, les fraudes prirent une si grande extension, que les pouvoirs publics s'émurent et que différentes circulaires ministérielles (25 juillet 1853, 19 juin 1854) intervinrent pour réprimer ces fraudes et fixèrent à 6, puis à 12 p. 100 le taux des cendres.

Afin d'étudier avec facilité les falsifications de la chicorée torréfiée, il nous a semblé que la méthode la plus rationnelle était de commencer par la recherche des éléments à doser, de voir dans quelles limites lesdits éléments peuvent varier dans des échantillons types et de provenance connue (étant donné que la composition quantitative de la chicorée varie beaucoup avec la nature du terrain où la racine a été cultivée, les soins apportés à la pré-

paration des cossettes, à leur choix et à la torréfaction) et enfin d'établir des moyennes qui servent de base d'appréciation pour comparer les résultats des analyses faites avec les chicorées que l'on trouve dans le commerce.

En suivant cette méthode, nous avons été amené à doser :

1° Les matières solubles dans l'eau distillée chaude ;

2° Les principes volatils dans un courant d'air à 100 degrés ;

3° Les cendres ;

4° La quantité de cendres insolubles dans l'eau ;

5° La quantité de cendres insolubles dans l'acide chlorhydrique ;

6° A procéder à l'examen microscopique.

1° *Matières solubles dans l'eau distillée chaude.*— 15 grammes de chicorée, séchée à l'étuve à 100 degrés, sont mélangés à 150 cc. d'eau distillée et broyés dans un mortier, en ajoutant l'eau peu à peu, avec toutes les précautions voulues en pareil cas, pour bien diviser la chicorée dans l'eau. Le tout est ensuite versé dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux et porté à l'ébullition pendant une demi-heure, en surveillant les débuts de l'ébullition, car le mélange se boursouffle et tend à déborder; on laisse refroidir, puis on verse le tout sur un filtre séché à 100 degrés et taré.

Le produit retenu par le filtre est ensuite lavé à l'eau bouillante, jusqu'à ce que l'eau ne coule plus colorée.

Le filtre et son contenu ayant été séchés à 100 degrés,on obtient par différence le poids des matières solubles dans l'eau chaude.

2° *Principes volatils à 100 degrés.*— 20 grammes de chicorée sont maintenus dans un courant d'air chauffé à 100 degrés, jusqu'à ce que l'on obtienne un poids constant.

3° *Cendres.* — 10 grammes de chicorée sont séchés à l'étuve à 100 degrés, puis incinérés dans un fourneau à moufle au rouge naissant ; à noter la coloration des cendres, qui varie, selon les échantillons, du blanc au rouge, suivant la qualité des cossettes soumises à la torréfaction.

4° *Quantité de cendres insolubles dans l'eau.* — Les cendres obtenues précédemment sont traitées par l'eau distillée bouillante ; on sèche le résidu insoluble; on chauffe au rouge, et, après refroidissement, on pèse. Par différence, on a alors le poids des cendres insolubles dans l'eau.

5° *Cendres insolubles dans l'acide chlorhydrique.* — Le résidu de l'opération précédente est mélangé à de l'acide chlorhydrique pur, de façon à former une bouillie épaisse, puis il est desséché à l'étuve à 100 degrés. Après dessiccation, l'on reprend à chaud par de l'acide chlorhydrique pur étendu au 1/10. Le résidu est de nou-

veau desséché, puis pesé, et l'on obtient par différence les cendres insolubles dans l'acide chlorhydrique.

Les résultats obtenus sur dix échantillons types et de provenances connues sont classés dans le tableau ci-joint n° 1 ; ils nous ont permis d'établir le maximum et le minimum, ainsi que les moyennes auxquelles on a dès lors pu comparer les résultats d'analyses des produits commerciaux qui sont consignés dans le tableau n° 2.

Tableau n° 1

	Matières solubles dans l'eau distillée à chaud p. 100 de chicorée séchée à + 100°	Principes volatils dans un courant d'air à + 100°	Cendres p. 100 de chicorée desséchée à + 100°	Cendres insolubl. dans l'eau distillée à chaud p. 100 de chicorée desséch. à + 100°	Cendres insolubl. dans l'acide chlorhydrique p. 100 de chicorée desséch. à + 100°
Maximum	69,90	13 »	13,76	11,25	10,12
Minimum.......	65,40	5,10	4 »	1,92	0,83
Moyenne	62,25	11,40	7,22	5,80	4,93

Tableau n° 2

Sur 133 échantillons prélevés au hasard dans le commerce de détail (France et Belgique), nous avons relevé :

4 échantillons altérés et couverts de moisissures.

47 » marchands, donnant en cendres { Maximum, 10,90. Minimum, 5,80. Moyenne, 9,45.

82 » non marchands dont :
- 45 à plus de 12 p. 100 de cendres { Maximum, 43,20 (silice, terre). Minimum, 20,50 (racines mal lavées).
- 7 falsifiés avec du marc de café (en petite quantité), caractérisé par l'examen microscopique.
- 18 falsifiés avec des graines de légumineuses torréfiées, caractérisées par l'examen microscopique.
- 9 falsifiés avec du marc de café et de légumineuses torréfiées, caractérisés par l'examen microscopique.
- 3 falsifiés avec des glands doux torréfiés, caractérisés par l'examen microscopique et les réactions du tannin.

Il ne nous a jamais été donné de rencontrer certaines falsifications signalées dans la plupart des traités spéciaux, telles que : Mélange de vieux marc de café et de pain torréfié ; chicorée et noir animal épuisé ; chicorée avec poussière de semoule, vermi-

celle coloré ; chicorée mêlée de terre, de déchets de betterave et de petit rouge ; chicorée mêlée à de la tourbe et à des cendres de houille tamisées.

En somme, les falsifications que nous avons reconnues dans un nombre considérable d'échantillons, établissent qu'il faut plutôt douter de l'emploi des matières inertes (noir animal, petit rouge, cendres, etc.), citées dans les traités spéciaux. La présence de la silice, de la terre, s'explique par le lavage insuffisant des racines, dont la configuration plus ou moins contournée et ridée rend cette opération difficile, surtout quand la plante a végété dans un terrain argileux.

L'usage des graines de légumineuses ou des glands torréfiés semble, au contraire, une falsification beaucoup plus fréquente, qui s'explique aussi d'autant mieux que ces matières se vendent dans le commerce comme succédanées de la chicorée.

Analyse chimique et essais des combustibles.

Par M. L. Campredon.

(*Suite*) (1).

E. — Dosage du soufre.

Dans les houilles, le soufre peut exister sous trois états :

1° A l'état de sulfate alcalino-terreux (généralement sulfate de calcium) ;

2° A l'état de sulfure métallique (généralement pyrite de fer ;

3° A l'état de composé organique (hydrocarbure sulfuré).

Le plus souvent, on dose le soufre total.

On pourra employer, à cet effet, le procédé Eschka, quelque peu modifié :

En principe, on chauffe la houille au rouge sombre et au contact de l'air, avec un mélange de magnésie et de carbonates de soude et de potasse.

Le soufre des matières organiques et celui des pyrites s'oxyde, et l'acide sulfurique formé s'unit aussitôt avec les bases présentes.

Les sulfates alcalino-terreux sont également décomposés et fournissent du sulfate de sodium. En sorte que tout le soufre existant dans la houille est transformé en sulfate soluble.

Mode opératoire. — Prendre 1 gr. 200 de combustible très finement pulvérisé, que l'on mélange intimement, dans un mortier de verre, avec 1 gr. 250 de magnésie, 0 gr. 300 de carbonate de soude et 0 gr. 300 de carbonate de potasse.

(1) Voir *Annales de Chimie analytique*, 1898, p. 77.

On introduit le tout dans une capsule de platine, on recouvre avec 0 gr. 500 de magnésie et on chauffe au rouge sombre, sur une lampe à alcool à double courant d'air (1), en agitant de temps à autre avec une stapule de platine, jusqu'à ce que toutes les particules charbonneuses soient brûlées, ce qui exige environ une heure.

A ce moment, on reprend par l'eau bouillante et on fait tomber toute la masse dans un ballon jaugé à 120 cc.; on agite bien, on laisse refroidir et on parfait le volume. On mélange et on filtre sur un papier sec, puis on prélève, avec une pipette, 100 cc. de liquide, correspondant à 1 gr. de combustible.

La liqueur est versée dans une fiole poire et acidifiée légèrement par l'acide chlorhydrique bromé, en vue de transformer en sulfate les petites quantités de sulfure ou de sulfite de sodium qui pourraient exister. On fait bouillir pour chasser l'excès de brome et l'on ajoute dans la liqueur bouillante 10 cc. de solution de chlorure de baryum. On laisse déposer le sulfate barytique, puis on le recueille sur un filtre. On lave, on sèche, on calcine et on pèse le sulfate barytique.

Nota. — Méthode assez rapide ; en deux ou trois heures, on peut doser le soufre dans un combustible.

Comme il est très difficile de se procurer des carbonates alcalins et de la magnésie absolument exempts de sulfates, il est indispensable de faire un essai à blanc avec les quantités indiquées de réactifs. Le poids de sulfate de baryum ainsi trouvé est retranché de celui que l'on a obtenu.

Soufre nuisible. — On désigne ainsi le soufre existant dans la houille sous forme de sulfure ou de composé organique et qui, par la combustion, produit de l'acide sulfureux. Il peut y avoir intérêt à doser le soufre nuisible. On y parvient :

A. Au moyen du procédé *Sauer* : dans un tube de verre, chauffé au rouge, on brûle 1 gr. de houille au moyen d'un courant d'oxygène ; le soufre organique et le soufre des pyrites sont transformés en acide sulfureux, que l'on reçoit, avec les gaz de la combustion, dans un tube à boule contenant de l'acide chlorhydrique bromé, qui oxyde l'acide sulfureux.

On obtient ainsi tout le soufre nuisible à l'état d'acide sulfurique. Il suffit de chasser l'excès de brome par ébullition et de précipiter le sulfate de baryum, etc.

B. Au moyen de l'obus calorimétrique de *Mahler*, servant à déterminer le pouvoir calorifique des combustibles, ainsi qu'on le verra un peu plus loin.

(1) L'emploi d'un brûleur à gaz est dangereux, car le mélange alcalin pourrait absorber une partie du gaz sulfureux résultant de la combustion du gaz.

Dans l'obus, on brûle 1 gr. de combustible dans une atmosphère d'oxygène sous pression. Tout le soufre combustible est transformé en acide sulfurique.

On rince l'obus avec un peu d'eau dans laquelle on fait digérer la cendre restée dans la capsule, puis l'on filtre et l'on obtient une liqueur qui renferme tout l'acide sulfurique provenant de la combustion du soufre. On précipite par le chlorure de baryum etc.

Nota. — Dans les houilles de qualité courante, la teneur en soufre est d'environ 1 p. 100.

Certains auteurs signalent des teneurs atteignant jusqu'à 7,46 p. 100 (Houille du New-Pittsburgh, Etat-Unis).

(*A suivre*).

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Points de fusion de l'argent et de l'or. — M. D. BERTHELOT (*Comptes rendus* du 7 février 1898, p. 473). — L'auteur a appliqué sa méthode interférentielle à la détermination des points de fusion de l'or et de l'argent.

Voici les nombres qu'il a obtenus et ceux qui avaient été publiés antérieurement :

Nom des auteurs	Date	Or	Argent
E. Becquerel	1863	1.092°	960°
Violle	1879	1.035°	954°
Erhard et Schretel. .	1879	1.075°	954°
Barus	1894	1.091°	986°
Holborn et Wien . .	1895	1.072°	971°
D. Berthelot.	1898	1.064°	962°

Dosage volumétrique de l'acide sulfurique combiné. — M. TELLE (*Journ. de pharm. et de chimie*, 11 février 1898, p. 165). — La méthode de dosage volumétrique de l'acide sulfurique est basée sur sa précipitation par un excès de solution titrée de chlorure de baryum et la détermination de l'excès de baryte par le chromate neutre de potasse. La fin de l'opération est indiquée par la légère teinte jaune que le chromate communique à la liqueur. On peut aussi ajouter un excès de ce dernier et le doser par un moyen chimique ; par exemple les sels ferreux, ou l'acide arsenieux.

L'auteur propose de déterminer cet excès de chromate en

titrant, par l'hyposulfite, l'iode déplacé par le chromate en solution chlorhydrique.

L'acide sulfurique est précipité par un excès de chlorure de baryum en solution acide par HCl ; l'excès de baryte, par le bichromate de potasse en liqueur légèrement alcaline, et l'excès de chromate est dosé par l'iode qu'il déplace et l'hyposulfite.

Les formules de ces diverses réactions montrent que 488 gr. de chlorure de baryum correspondent à 294 gr. 34 de bichromate, pouvant mettre en liberté 762 gr. d'iode, correspondant à 1488 d'hyposulfite.

L'auteur se sert de solutions contenant 1/40e de ces poids, c'est-à-dire :

A. Solution de chlorure de baryum à 12 gr. 20 par litre ; cette solution décinormale correspond à 4 gr. de SO^3 par litre ;

B. Solution de bichromate de potasse à 7 gr. 358 par litre, solution équivalente à celle de chlorure de baryum ;

C. Solution d'hyposulfite de soude contenant 38 gr. par litre ; cette solution doit être titrée avec B ;

D. Solution d'iodure de potassium à 10 p. 100.

Le titrage de la solution d'hyposulfite se fait sur 10 cc. de la solution B, additionnés de 5 cc. d'iodure de potassium ; la fin de l'opération est marquée par la décoloration de la liqueur, à laquelle on ajoute un peu d'eau amidonnée. Le nombre de cc. d'hyposulfite employé est ramené au volume correspondant de chromate ou de chlorure de baryum.

Pour s'assurer de l'équivalence réelle des liqueurs, on opère de la façon suivante : On met 5 cc de la solution A dans un ballon gradué de 110 cc. ; on ajoute un peu d'ammoniaque exempte de carbonate, puis 10 cc. de liqueur B et environ 50 cc. d'eau distillée. On fait bouillir, on complète à 110 cc. après refroidissement ; on filtre et on prend 100 cc. de la liqueur filtrée auxquels on ajoute 5 cc. d'iodure de potassium et un excès d'HCl, puis on titre à l'hyposulfite. En augmentant le résultat de 1/10e, on doit obtenir un nombre de cc. d'hyposulfite correspondant à 5 cc. de solution de bichromate.

Dosage de l'acide sulfurique dans les eaux.— 500 cc. d'eau, acidulés par 4 à 5 cc. d'HCl, sont évaporés jusqu'à environ 10 cc. On transvase dans un ballon jaugé de 110 cc., on lave et on ajoute 10 cc. de solution A, puis on fait bouillir. On neutralise par l'ammoniaque non carbonatée, on ajoute 100 cc. de la solution B, on fait bouillir et on complète à 110 cc. après refroidissement. On filtre et on en prélève 100 cc., que l'on additionne de 5 cc. de solution d'iodure et d'un excès d'HCl ; on titre ensuite avec l'hyposulfite. Le chiffre trouvé, augmenté de 1/10e, donne, par un simple calcul, le volume de bichromate et, par suite, celui du chlorure de baryum précipité par les sulfates. Ce nombre, multiplié par 8, donne le poids en milligrammes de SO^3 par litre d'eau.

Lorsque l'eau contient des matières organiques, on ajoute, lors de la concentration, une pincée de chlorate, qui, au contact de HCl, donne du chlore, qui détruit ces matières organiques. Il est ensuite nécessaire de chasser complètement ce chlore par ébullition, car, s'il en restait, il déplacerait de l'iode et fausserait le dosage.

Dosage du plâtre dans les vins. — On dissout dans HCl les cendres provenant de l'incinération de l'extrait ; on évapore l'excès d'acide et l'on reprend par l'eau. La solution et les eaux de lavages sont placées dans un ballon de 110 cc. et l'on ajoute 10 cc. de solution A ; on continue ensuite comme pour les eaux.

La solution A étant équivalente à 8 gr. 71 de sulfate de potasse par litre, on aura la teneur du vin en sulfate de potasse en multipliant par 0,3484 le nombre de cc. de solution A.

Les résultats ainsi obtenus sont un peu forts, à cause de la précipitation par la baryte de traces d'acide phosphorique.

X. R.

Recherche et dosage colorimétrique du manganèse dans les plantes et les terres. — M. P. PICHARD (*Comptes rendus* du 14 février 1898, p. 550). — *Recherche du manganèse dans les terres.* — La terre, séchée et pulvérisée finement, est incinérée au rouge sombre, dans une petite capsule de platine, puis calcinée avec du carbonate de potasse ou de soude desséché et pulvérisé. On opère sur 0 gr. 5 à 1 gr. de terre, suivant que la coloration est plus ou moins foncée après l'incinération. On détache la masse vitreuse ou opaque qui s'est produite, en ajoutant un peu d'eau acidulée d'AzO^3H. On introduit le tout dans un tube à essai ; on ajoute environ 0 gr. 5 de minium ou d'oxyde puce de plomb. On verse 4 cc. d'eau, puis 2 cc. d'AzO^3H. On fait bouillir, de manière à réduire de moitié le volume du liquide. On laisse déposer les matières insolubles ; la liqueur surnageante est rosée, si la terre renferme des traces de manganèse.

Recherche du manganèse dans les matières organiques. — La matière est desséchée, finement moulue, incinérée, calcinée avec le carbonate alcalin, puis traitée comme ci-dessus. L'incinération doit se faire à une température peu élevée, pour éviter la fusion des cendres qui rendrait l'opération plus longue.

Quelques décigr. de cendres suffisent pour l'essai. La calcination avec le carbonate alcalin se fait au rouge vif.

Dosage du manganèse. — Le principe consiste à transformer le manganèse en permanganate et à comparer la teinte de la liqueur avec celle d'une liqueur type contenant un poids connu de manganèse. Les liquides sont placés dans des tubes ou éprouvettes graduées, de même calibre, et additionnés d'eau distillée jusqu'à égalité de teintes.

X. R.

Dosage de l'iode par l'antipyrine et réciproquement. — M. BOUGAULT (*Journ. de pharm. et de chimie*, 15 fév. 1898, p. 161). — M. Manseau a reconnu qu'en ajoutant une solution d'iode N/10 à une solution aqueuse d'antipyrine, les premières gouttes étaient absorbées, car l'iode devenait insensible à l'empois d'amidon. Cette absorption est d'environ 0.08636 d'iode par gramme d'antipyrine.

En opérant sur des solutions alcooliques, en présence de sublimé, l'auteur a reconnu que la réaction est instantanée et quantitative et que l'absorption d'iode est beaucoup plus grande. A une molécule d'antipyrine correspond exactement une absorption d'une molécule d'iode, soit 1 gr. 351 d'iode par gramme d'antipyrine ; des proportions variables de sublimé ne changent pas les résultats.

Dosage de l'antipyrine. — L'auteur emploie les solutions suivantes :

1°	Iode chimiquement pur . .	1 gr. 351
	Alcool à 95°.	100 cc.
2°	Bichlorure de mercure . .	2 gr. 50
	Alcool à 95°.	100 cc.
3°	Antipyrine	1 gr.
	Alcool à 95°.	100 cc.

On ajoute 20 cc. de solution de bichlorure à 20 cc. de solution d'antipyrine, et l'on ajoute, à l'aide d'une burette, la solution d'iode jusqu'à apparition d'une faible coloration jaune, indiquant la présence d'un excès d'iode. Les solutions d'iode et d'antipyrine devant se correspondre, le nombre de cc. d'iode employé, multiplié par 5, donnera la teneur p. 100 d'antipyrine pure de l'échantillon analysé.

Dosage de l'iode. — Ce dosage se fait d'une façon identique, en partant d'une solution d'antipyrine pure, ce qu'il est facile de se procurer. Cette solution d'antipyrine se conserve d'ailleurs indéfiniment, et l'ordre dans lequel on mélange les solutions dans ce dosage n'a aucune influence, le terme de la réaction étant toujours, soit la décoloration totale de la liqueur d'iode, soit l'apparition d'une légère teinte jaune due à l'iode en excès, suivant qu'on opère dans un sens ou dans l'autre. X. R.

Solubilité de la théobromine dans le phosphate trisodique. — M. BRISSEMORET (*Journ. de pharm. et de chimie*, 15 février 1898, p. 176). — La théobromine étant insoluble dans les dissolvants usuels, on a cherché à utiliser la propriété de cet alcaloïde de se dissoudre dans les solutions de bases alcalines et alcalino-terreuses, bases avec lesquelles il se combine par substitution du métal à l'un de ses atomes d'hydrogène. Les résultats n'ont pas été satisfaisants ; ces solutions sont trop alcalines et très instables, l'acide carbonique de l'air suffit à les décomposer.

L'auteur a cherché si la théobromine est soluble dans les solutions aqueuses des sels à réaction alcaline. Le carbonate de soude, les phosphates alcalins bibasiques, le borate de soude ne la dissolvent pas sensiblement. Mais les différents silicates de soude et les phosphates alcalins tribasiques la dissolvent en solution aqueuse.

A la température de 15 degrés, une solution de 14 gr. 80 de phosphate trisodique, dans 80 cc. d'eau, peut dissoudre 3 gr. 50 de théobromine ; pourrait-on croire à une combinaison, car ces poids sont entre eux comme les poids moléculaires des deux corps ; mais, en réalité, ce phénomène paraît n'être qu'une dissolution de la théobromine dans l'alcali mis en liberté par la dissociation que subit le phosphate de soude au contact de l'eau, puisque cette solubilité croît avec la dilution. Ainsi, la solution précédente, étendue à 250 cc., peut encore dissoudre 1 gr. 20 de l'alcaloïde, ce qui montre qu'une molécule et demie de l'alcali du phosphate paraît utilisée pour dissoudre une molécule de théobromine.

Ces dissolutions de théobromine dans le phosphate tribasique de soude sont décomposées par les acides les plus faibles et les sels à réaction acide ; leur stabilité, en présence de l'acide carbonique de l'air, est cependant plus grande que celle des solutions dans les alcalis. En contact avec les muqueuses, elles ne possèdent pas l'action caustique des solutions de théobromine dans les alcalis.

Cette propriété pourra donc permettre d'utiliser la théobromine sous forme de solution aqueuse en renfermant sensiblement 2 p. 100. X. R.

Sur le phosphore organique. — M. JOLLY (*Comptes rendus* du 14 février 1898, p. 531). — L'auteur s'est proposé de rechercher si l'existence encore admise du phosphore métalloïdique dans une molécule organique, ne serait pas due à l'impossibilité d'éliminer toute trace de phosphates minéraux des substances étudiées.

Dans ce but, il divise en deux parties égales la substance à étudier. La première partie est additionnée d'un excès de soude caustique, puis calcinée. L'addition de soude caustique a pour but d'éviter la perte de phosphore qui a toujours lieu quand on calcine des phosphates minéraux en présence du charbon. Les cendres sont reprises par HCl et l'acide phosphorique est dosé dans cette liqueur.

La deuxième portion de la matière est oxydée à chaud par un grand excès d'AzO^3H pur, jusqu'à décoloration complète de la masse. Vers la fin, l'on ajoute quelques gr. de nitrate de potasse pur, afin que l'oxydation soit parfaite. La masse est desséchée, puis calcinée et l'on dose le phosphore sur la solution chlorhydrique des cendres.

La différence entre les deux quantités d'acide phosphorique trouvées à l'analyse doit donner le phosphore organique.

En opérant de cette manière sur de la légumine, du gluten, de la cervelle de mouton et de la chair musculaire de mouton, M. Jolly a trouvé exactement les mêmes proportions de phosphore dans les deux essais. Ces analyses ne confirment donc pas l'existence du phosphore métalloïdique non oxydé, intégré dans une molécule organique. X. R.

Réaction colorée de la phénylhydrazine. — M. L. SIMON (*Comptes rendus* du 7 février 1898, p. 483). — L'auteur a employé, pour caractériser la phénylhydrazine libre ou sous forme de sels, la réaction qu'il a précédemment indiquée pour la recherche de l'aldéhyde (1).

On chauffe pendant quelques instants la solution de phénylhydrazine avec quelques gouttes de triméthylamine aqueuse ; on ajoute quelques gouttes d'une solution aqueuse de nitroprussiate de soude, puis de la potasse en solution concentrée. Dès l'addition de nitroprussiate, il se manifeste une coloration *bleu franc*, parfois verdâtre, s'il y a un excès de nitroprussiate : cette coloration se fonce beaucoup par addition de potasse. L'addition d'une petite quantité d'acide acétique, avant ou après celle de la potasse, modifie la coloration bleue en la poussant vers le bleu céleste, sans paraître l'atténuer sensiblement. Ce réactif permet de déceler jusqu'à 1/50.000e de phénylhydrazine. La coloration est très foncée pour la dilution au 1/100e ; elle est fugace, et disparaît en un quart d'heure pour cette dernière dilution.

La présence d'alcool et d'éther ne paraît pas gêner l'action ; le chloroforme et la benzine ont une action fâcheuse. Quant à l'acétone, il donne sa réaction colorée propre (coloration rouge de Legal).

L'addition d'un excès d'acide acétique fait virer la couleur au rouge, puis celle-ci disparaît.

L'addition d'HCl fait virer au rouge le liquide bleu, puis produit la décoloration.

La coloration bleue se produit aussi à froid, mais bien plus lentement. Si, la coloration une fois produite, on chauffe sans précaution, elle disparaît et est finalement remplacée par une coloration fixe, rouge franc (en présence de potasse) ou jaune clair (si l'on n'avait pas ajouté de potasse).

L'auteur a cherché à se rendre compte de la généralité de cette réaction colorée, et il a constaté qu'elle paraît appartenir exclusivement aux *dérivés de la phénylhydrazine substitués dans le noyau aromatique*.

Cette coloration bleue ne peut être confondue avec celle que

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1898, p. 53.

donne l'aldéhyde éthylique avec le même réactif ; cette dernière est, en effet, beaucoup plus fugace et disparaît en présence de la potasse, de l'ammoniaque et de l'acide acétique.

X. R.

Réaction différentielle des créosotes et gaïacols. — M. FONZES-DIACON (*Bull. Soc. Chim.*, du 5 mars 1898, p. 191). — M. Adrian a récemment proposé un procédé (1) pour déterminer la teneur en gaïacol cristallisable des gaïacols et créosotes du commerce ; ce procédé est basé sur les colorations que prennent des solutions à 0,5 p. 1000 de ces divers produits, quand on les traite par un même volume de nitrite de soude et d'AzO^3H.

Cette coloration varie du rouge orange clair pour un gaïacol à 90 p. 100, à un rouge trouble et plus jaunâtre pour une créosote à 20 p. 100.

L'auteur fait agir, sur la solution de gaïacol ou de créosote, le sulfate de cuivre et le cyanure de potassium, et il obtient une échelle de colorations variant du jaune orange au jaune vert.

Il opère de la manière suivante : on dissout 10 gouttes du produit à essayer dans un litre d'eau distillée ; on ajoute à 10 cc. de cette solution, 2 cc. d'une solution de sulfate de cuivre à 0 gr. 5 p. 1000 et 1 cc. de solution de cyanure de potassium à 4 p. 1000.

La différence de coloration entre les divers échantillons est très nette, et, par comparaison avec des solutions types, on peut reconnaître le titre d'une créosote avec une précision suffisante pour la pratique clinique ou pharmaceutique.

Comme avec le réactif d'Adrian, il se forme lentement un trouble dans les liqueurs, qui passent des divers degrés du jaune aux divers degrés du rose.

On peut également reconnaître, sans avoir de type sous les yeux, si un produit est une créosote à 12-25 p. 100, un gaïacol à 65-70 p. 100 ou un gaïacol à 85-90 p. 100. Il suffit, pour cela, de déposer une trace du produit à examiner sur la paroi d'un verre, d'y verser de l'eau distillée pour la dissoudre et d'y ajouter 2 ou 3 cc. d'une solution de sulfate de cuivre à 4 p. 100 et 1 ou 2 cc. de solution de cyanure à 4 p. 1000 ; il se forme immédiatement des stries d'un précipité qui, vu par transparence, est vert émeraude pour la créosote, gris rouge avec le gaïacol pauvre et marron pourpre avec le gaïacol riche. Il suffit d'avoir vu une fois ces précipités pour reconnaître à première vue, sans terme de comparaison, la valeur approximative du produit examiné.

X. R.

Sur l'amertume des vins. — MM. BORDAS, JOULIN et RACKOWSKI (*Comptes rendus* du 21 février 1898, p. 598). — Le

(1) *Annales de chimie analytique*, 1897, p. 125.

ferment que les auteurs ont isolé provient d'un vin qui présentait nettement les caractères d'un vin amer, tant par l'examen microscopique et chimique que par le goût.

L'ensemencement direct sur la gélatine du dépôt de ce vin ne leur a donné aucun résultat, tandis que, sur eau de levûre concentrée, alcalinisée légèrement avec de la potasse et additionnée de glucose, ils ont obtenu une culture abondante.

Ce bacille a été purifié par plusieurs passages successifs sur le milieu ci-dessus, puis il a été isolé par des cultures sur plaques. Les colonies sur plaques sont très petites, légèrement jaunâtres et ne liquéfient pas la gélatine.

Le bacille de l'amertume se présente, sur eau de levûre glucosée, sous forme de filaments plus ou moins longs, contournés, simples, constitués par des bâtonnets accolés bouts à bouts. Après quelques jours, ces filaments se réunissent entre eux pour former de véritables faisceaux, composés, eux aussi, de courts bâtonnets accolés.

Sur le milieu de Laurent, modifié par l'adjonction de peptone Collas à 10 p. 100, le bacille de l'amertume se développe très rapidement. Le liquide est déjà trouble après vingt-quatre heures ; au bout de huit jours, on perçoit faiblement, mais d'une façon très nette, un goût amer ; il y a, en même temps, production d'un léger dégagement gazeux.

Dans ce milieu minéral, le bacille se présente sous la forme de petits bâtonnets, parfois mobiles, mesurant 1 μ de largeur sur 4 à 5 μ de longueur. Ces bâtonnets offrent la particularité de se grouper de telle façon qu'on peut les croire ramifiés ; cette particularité est, d'ailleurs, mise en évidence par la coloration à l'aide de la vésuvine.

Dans les milieux minéraux peptonisés contenant 3 gr. de tartre par litre, même en présence de glucose et de glycérine, le développement du bacille est beaucoup plus lent.

Le ferment ainsi isolé a été ensemencé dans un vin qui avait été préalablement filtré à la bougie Chamberland. Examiné six mois après, le vin possédait un goût amer très prononcé. Le vin était très trouble, la matière colorante précipitée en partie ; le dépôt abondant, observé au microscope, a indiqué la présence de filaments caractéristiques de l'amertume. Le titre alcoolique de ce vin rendu malade n'avait pas varié, tandis que les proportions de glycérine et de glucose étaient notablement moindres. Enfin, l'acidité avait fortement augmenté : l'augmentation était surtout due à de l'acidité volatile ; les auteurs ont constaté enfin la présence de petites quantités d'ammoniaque.

Le vin ensemencé avait été abandonné à la température de 20 degrés, tandis que, pour les cultures dans les divers milieux artificiels, la température de 30 degrés semble plus favorable au développement du bacille.

Dans un vin privé d'alcool par la distillation, la maladie se développe rapidement ; après quelques jours, on constate de profondes modifications dans le milieu, ainsi qu'un goût amer très prononcé.

Ce bacille a été de nouveau isolé des vins que les auteurs ont rendus malades, et ils ont pu déterminer à nouveau l'amertume dans d'autres vins.

X. R.

Modifications que subit l'huile d'olive dans les conserves alimentaires. — M. CARLES (*Journal de pharmacie et de chimie* du 1er février 1898). — Il existe des caractères permettant de reconnaître les falsifications dont l'huile d'olive peut être l'objet par addition d'autres huiles ; mais il est impossible de se fonder sur ces caractères pour décider si l'huile contenue dans des boîtes de sardines est bien de l'huile d'olive. En effet, l'huile la plus pure acquiert, lorsqu'elle a subi l'action de la chaleur en présence des sardines ou d'autres poissons, les caractères que présentent les coupages avec de l'huile de poisson ; pour s'en convaincre, il suffit de prendre de l'huile d'olive répondant aux caractères généraux de l'huile d'olive pure, et de la chauffer, pendant un temps assez long, au bain-marie, avec des sardines fraîches convenablement salées ; si, après cuisson des sardines, on examine l'huile dans laquelle ces poissons sont plongés, on constate qu'elle a perdu ses caractères primitifs et pris ceux d'un coupage avec l'huile de poisson : la coloration par SO^4H^2, l'échauffement au contact de ce même acide, la densité, l'indice d'iode ont changé, et on constate une élévation des chiffres pour la densité, qui a passé de 0,9155 à 0,9165, et pour l'indice d'iode, qui est monté de 83 à 89. Ces phénomènes résultent de ce que les corps gras des poissons se sont dialysés dans l'huile d'olive.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Recherche du cobalt en présence du nickel. — M. A. JAWOROWSKI (*Phar. Zeits. f. Rüsland*, 1897 page 632). — La solution du sel de cobalt est neutralisée par le carbonate de soude, puis agitée avec du pyrophosphate de soude en cristaux jusqu'à redissolution complète de l'oxyde de cobalt. On décante pour séparer l'excès de pyrophosphate non-dissous, et, si la solution est colorée en violet ou rouge-violet, on l'étend avec de l'eau jusqu'à presque décoloration. En ajoutant à cette solution 1 gr. à 1 gr. 5 de carbonate de soude et 6 à 8 gouttes d'eau de brome,

on obtient une coloration verte avec des traces de cobalt, tandis que les sels de nickel ne donnent aucune coloration.

C. F.

Essai de l'ammoniaque anhydre. — M. H. FAUROT (*Amer. Gas. Light. Journ*, 1897, p. 728). — Les impuretés gazeuses contenues dans l'ammoniaque anhydre, employée dans les appareils de réfrigération, sont l'air et les constituants ordinaires du gaz d'éclairage. On les décèle en faisant absorber l'ammoniaque dans l'eau et analysant les gaz insolubles. Les impuretés liquides, formées par de l'eau et des huiles, sont décelées après l'évaporation de 50 cc. d'ammoniaque liquide dans un tube dont l'extrémité inférieure très étroite est graduée. Le volume du liquide résiduel est noté.

Le point d'ébullition de l'ammoniaque anhydre commerciale ne doit pas s'élever à une température supérieure à —33 degrés C.

P. T.

Dosage du soufre dans les houilles, cokes, etc., par le peroxyde de sodium. — M. T. GLASER (*Journ. of. Amer. Chem. Soc.*, 1898, p. 132). — Le produit à analyser est placé dans une capsule de nickel ou d'argent suffisamment grande et recouvert de quatre fois son poids de carbonate de sodium. On ajoute un morceau de soude caustique pesant environ la moitié du poids du carbonate de soude.

On chauffe doucement, en agitant, jusqu'à obtention d'une masse à moitié fondue. On projette alors, sur le produit fondu, du peroxyde de sodium sec et pulvérisé, en petites quantités à la fois, en attendant que la réaction soit terminée avant une nouvelle addition. On continue ainsi jusqu'à ce que tout le carbone soit brûlé, puis la masse est fondue complètement si cela est nécessaire. Ordinairement, la chaleur dégagée pendant la réaction suffit. Malgré cela, en opérant bien, il n'y a pas d'explosions, ni de projections. Le soufre est dosé sur le résidu par les procédés ordinaires. Avec le coke, cette opération dure cinq minutes; avec la houille, environ dix minutes. L'asphalte exige un peu plus longtemps.

P. T.

Réactions du sulforuthéniate de potassium et du sulfuranate d'ammonium sur quelques alcaloïdes. — M. A. L. BROCINER (*Journal russe de pharmacie*, 28, p. 778). — Le sulforuthéniate de potassium se prépare en dissolvant 1 gr. de perruthéniate de potassium dans 20 cc. de SO^4H^2 concentré. Le sulfuranate se prépare exactement de la même façon.

Réactions du sulforuthéniate de potassium sur :

Solanine. — Coloration rouge prenant naissance graduellement dans tout le liquide et disparaissant par la chaleur.

Ononine. — Coloration rouge-brun.
Chélidonine. — Coloration verte.
Impératorine. — Coloration bleue passant au vert.
Réactions du sulfuranate d'ammonium sur :
Codéine. — Coloration bleue à une chaleur modérée.
Impératorine. — Coloration bleue disparaissant par la chaleur.
Morphine. — Coloration vert sale à une chaleur modérée.
Chélidonine. — Coloration verte se produisant lentement et graduellement. F. S.

Liqueur cupro-potassique. — M. J. BISHOP TINGLE. — (*Amer. Chem. Journ.*, 1898, p. 126). — D'après de récents travaux, la liqueur de Fehling, fraîchement préparée, donne un dépôt d'oxyde cuivreux, soit à chaud, soit à la température ordinaire, lorsqu'elle a été partiellement neutralisée avec SO^4H^2, HCl ou AzO^3H. Ce phénomène résulte de la décomposition des tartrates existant en solution. L'auteur a fait les mêmes essais sur la solution de Purdy et a reconnu que, placée dans les conditions précédentes, elle n'offre aucun signe de réduction. Cette nouvelle liqueur est rapidement réduite, à chaud, par le lactose et le maltose, contrairement à ce qui a lieu pour la liqueur de Fehling.

La fin de la réduction est annoncée par la disparition complète de la coloration bleue.

La formule de Purdy, pour la préparation de la liqueur, est la suivante : On dissout 4 gr. 742 de sulfate de cuivre cristallisé dans 200 cc. d'eau et 38 cc. de glycérine. D'autre part, on dissout 23 gr. 5 de potasse caustique dans 200 cc. d'eau. On mélange les solutions et l'on ajoute 450 cc. d'ammoniaque ($D = 0,9$). Puis on complète à 1 litre avec de l'eau : 35 cc. de cette solution équivalent à 0 gr. 02 de dextrose.

Pour le dosage du dextrose, 35 cc. de cette solution sont dilués de deux volumes d'eau. On fait bouillir et l'on ajoute la solution sucrée goutte à goutte jusqu'à *disparition complète* de la coloration bleue.

Cette solution se conserve très longtemps sans altération.

P. T.

Réactions colorées des aldéhydes et des acétones. — (*The Analyst*, Octobre 1897, p. 267). — Les aldéhydes et les acétones donnent des colorations possédant une fluorescence verdâtre avec les sels des méta-diamines et aussi avec ceux des ortho et des para, mais, avec ces derniers composés, la fluorescence est beaucoup moins intense.

Pour obtenir la coloration l'on ajoute, à une solution aqueuse ou alcoolique de la substance à essayer, quelques gouttes d'une solution aqueuse ou alcoolique de chlorhydrate de métadiamine à 0,5

ou 1 pour 100. La réaction s'opère en quelques minutes et la coloration est parvenue à son maximum d'intensité au bout de deux heures environ. La coloration devient moins intense par addition d'un alcali, mais les acides la ramènent à son intensité première.

Le tableau suivant donne les réactions obtenues avec les divers aldéhydes et acétones, en employant comme réactif le chlorhydrate de méta-phenylène-diamine :

ALDÉHYDES DE LA SÉRIE GRASSE

Formaldéhyde,	jaune citron clair.
Aldéhyde éthylique,	jaune rougeâtre clair.
Monochloraldéhyde,	jaune.
Aldéhyde isobutylique,	jaune orangé clair.
Aldéhyde valérianique,	jaune orangé clair.
Aldéhyde crotonique,	rouge-brun.
Méthyléthylacroléine,	jaune orangé clair.
Aldol,	jaune orangé clair.
Furfurol,	jaune orangé clair.
Glyoxal,	jaune, la fluorescence ne se produit qu'après une ou deux heures.

ALDÉHYDES AROMATIQUES

Benzaldéhydes,	jaune citron clair.
Aldéhyde cuminique,	jaune orangé clair.
Aldéhyde anisique,	jaune orangé.
Oxybenzaldéhyde,	jaune citron.

ACÉTONES

Acétone,	jaune rougeâtre.
Acétone monochlorée,	jaune rougeâtre.
Diéthylacétone,	rouge-violet.
Méthylpropylacétone,	brun jaunâtre.
Méthylhexylacétone,	vert très faible.
Méthylnonylacétone,	jaune brunâtre.

On n'obtient aucune réaction avec les substances suivantes :

ALDÉHYDES DE LA SÉRIE GRASSE. — Chloral, butylchloral paraldéhyde, aldéhydate d'ammoniaque, sulfaldéhyde.

ALDÉHYDES AROMATIQUES. — Nitrophtalaldéhyde, vanilline.

ACÉTONES. — Acétophénone, acétophénone monobromée, benzylidène-acétone, benzophénone, naphtylphenyl-acétone, trioxybenzophénone, benzoïne, phénylthionylacétone.

L'auteur a également examiné l'action du réactif de Schiff (fuchsine décolorée par l'acide sulfureux) et s'est aperçu que, contrairement aux expériences d'autres expérimentateurs, ce réactif, après ébullition et refroidissement en présence d'un aldéhyde ou d'une acétone, donne toujours une coloration bleue violette,

et, de ce fait, on peut conclure à l'absence ou à la présence de l'un ou l'autre de ces composés.

Seul le sucre de raisin, chauffé avec le réactif précédent ne donne aucune coloration, ce qui confirme l'observation faite par Nickel. H. C.

Recherche de la strychnine dans les corps en putréfaction. — M. C. IPSEN (*Journal russe de pharmacie*, 33, p. 155). — Les recherches d'Ipsen montrent que la strychnine possède une résistance remarquable aux phénomènes de décomposition. Il a pu la déceler avec sûreté, après un an et demi de présence dans des corps en pleine pourriture. Comme la strychnine peut être entraînée par les produits liquides de la décomposition, il y a lieu de prendre des précautions spéciales, dans le cas d'une exhumation, et de porter son attention sur les parties supportant les corps, sur les portions de vêtement qui auraient pu être imbibés.

Les substances à examiner sont divisées en fragments aussi petits que possible et traités à plusieurs reprises, pendant 24 heures, par de l'eau contenant de l'acide acétique. Les différents extraits, filtrés et mélangés, sont précipités par l'alcool à 96 p. 100, filtrés, concentrés et repris par l'eau. On ajoute ensuite de l'acétate de plomb ; on laisse reposer pendant 24 heures et on filtre. Le précipité est épuisé par l'alcool à 96 p. 100 ; jusqu'à réaction neutre du liquide filtré. On chasse l'alcool par évaporation, puis on précipite l'excès de plomb par l'hydrogène sulfuré. On filtre et on lave ce précipité à l'eau chaude. Le liquide filtré et les eaux de lavage sont évaporés presque à sec ; le résidu est repris par l'alcool et le liquide est filtré. On chasse de nouveau l'alcool par évaporation et le résidu aqueux acidulé est agité à plusieurs reprises avec du chloroforme pour enlever les matières colorantes ; on rend alcalin avec du carbonate de soude et on reprend par le chloroforme qui, par agitation, enlève la strychnine au liquide. F. S.

Analyse du suc gastrique. — M. H. HEWES (*Amer. Journ. of. pharm.*, 1898, p. 25). — Cette analyse comprend les déterminations suivantes : 1° Réaction au tournesol ; 2° recherche des acides libres par le rouge Congo ; 3° recherche de HCl libre par la phloroglucine-vanilline. Si ce réactif donne un résultat négatif ou douteux, on essaiera avec le réactif de Boas, la tropéoline OO et le réactif de Töpfer.

Le réactif de Gunzburg se compose de 2 p. de phloroglucine, 1 p. de vanilline et 30 p. d'alcool absolu. On chauffe au bain-marie, dans une capsule, une goutte de suc gastrique et l'on ajoute une goutte du réactif. Si HCl est présent, il se forme une zône rouge de cristaux.

Le réactif de Boas se compose de 5 p. de résorcine, 3 p. de sucre et 100 p. d'alcool dilué. Il se produit une coloration rouge pourpre en présence d'HCl libre.

L'essai à la tropéoline OO se fait avec une solution alcoolique saturée de tropéoline. Avec HCl libre, il se produit une coloration pourpre bleuâtre foncée. Les acides organiques donnent une coloration orange ; les sels acides donnent une coloration jaune fauve.

Le réactif de Töpfer consiste en une solution de diméthylamidoazobenzol dans de l'alcool à 50 p. 100. Avec HCl libre, il donne une coloration rouge carmin. Avec les acides organiques, il donne une coloration rouge brunâtre.

4° Recherche de l'acide lactique. Méthode de Jouge.— On prélève 5 cc. de suc gastrique, on ajoute 2 gouttes d'HCl concentré et on évapore jusqu'à consistance sirupeuse, au bain-marie, on agite le résidu avec 10 cc. d'éther ; on sépare ce dernier, puis on additionne l'extrait éthéré de 5 cc. d'eau et d'une goutte de solution de chlorure ferrique neutre à 5 p. 100. En présence d'acide lactique, il se produit une coloration jaune citron. On peut déceler ainsi 0,5 p. 1000 d'acide lactique ;

5° Recherche de l'acide butyrique.— On agite 10 cc. de suc gastrique avec 50 cc. d'éther. On soutire ce dernier et on l'évapore. Le résidu est dissous dans l'eau. On ajoute du chlorure de calcium en morceaux à cette solution. Si l'acide butyrique est en quantité notable, il se sépare de la solution.

On peut déceler aussi l'acide butyrique, en ajoutant au suc gastrique de l'alcool et SO^4H^2 et chauffant. On perçoit l'odeur du butyrate d'éthyle ;

6° Recherche de l'acide acétique.— On agite 10 cc. de suc gastrique avec 50 cc. d'éther et on opère comme plus haut. La solution aqueuse du résidu est neutralisée par la soude caustique et l'on ajoute quelques gouttes d'une solution neutre de perchlorure de fer à 10 p. 100. Il se produit la coloration rouge foncée bien connue ;

7° Dosage de HCl total. Ce dosage comprend les déterminations suivantes :

a) Dosage de l'acidité totale par la phénolphtaléine ;

b) Dosage de l'acidité totale due aux acides libres et aux sels acides par l'alizarine ou le rouge Congo ;

c) Dosage de l'acidité totale combinée en soustrayant *b* de *a* ;

d) Dosage de HCl libre total, par la phloroglucine-vanilline ou le diméthylamidoazobenzol ;

e) Dosage de HCl total en additionnant *c* et *d*.

Ces différents dosages sont tous exécutés à l'aide d'une solution de soude caustique N/10.

On prelève 10 cc. de suc gastrique et l'on titre jusqu'à coloration rose de la phénolphtaléine. Le second titrage s'opère de

même en employant comme indicateur des bandes de papier filtre imprégnées d'une solution aqueuse de rouge Congo. Cette solution devient bleu clair, en présence d'HCl libre, pourpre avec les acides organiques et brune avec les sels acides. En présence des acides combinés, elle ne change pas de couleur. On ajoute donc la solution de soude jusqu'à cessation de changement de coloration.

La quantité de soude ainsi consommée correspond aux acides libres et à l'acidité des sels acides présents.

Le chiffre peut être vérifié en employant, comme indicateur, une solution aqueuse du sel sodique du dérivé monosulfoné de l'alizarine. Les acides libres et les sels acides ne donnent aucun changement, mais les acides combinés donnent une coloration pourpre.

On ajoute la solution de soude jusqu'à apparition de cette coloration, ce qui indique que les acides libres et les sels acides sont neutralisés.

Le chiffre obtenu doit correspondre avec le précédent.

Pour le dosage d'HCl libre, on prélève 10 cc. de suc gastrique, on ajoute 2 gouttes d'une solution de diméthylamidoazobenzol dans l'alcool à 50 p. 100 et l'on titre jusqu'à coloration jaune.

On obtient ainsi la quantité de soude correspondante à HCl libre.

Lorsque le suc gastrique contient une quantité un peu forte d'acides organiques, le virage n'est pas très net ; il vaut alors mieux employer la phloroglucine-vanilline comme indicateur.

8° Essai pour la pepsine. — 50 milligr. d'albumine d'œuf coagulée sont introduits dans 25 cc. de suc gastrique filtré, et le mélange est maintenu à la température de 40 degrés. Si HCl n'est pas présent, on acidule. Dans le suc gastrique normal, cette quantité d'albumine est entièrement dissoute en trois heures.

P. T.

Recherche des albumoses dans l'urine. — M. IVAR BANG (*Deutsche medicin. Wochenschrift*, 1898, p. 17). — On recherche généralement les albumoses dans l'urine par la méthode de Salkowski, modifiée par Hofmeister, qui consiste à acidifier 50 cc. d'urine par quelques gouttes d'HCl ; précipiter par l'acide phosphomolybdique ; agglomérer le précipité par la chaleur ; le laver à l'eau ; le redissoudre dans la lessive de soude étendue, et faire, sur cette solution, après qu'on l'a décolorée suffisamment par chauffage et agitation, la réaction du biuret. Mais l'urobiline donne, avec le sulfate de cuivre et la soude, une coloration très analogue à celle du biuret. Pour éliminer cette cause d'erreur, Salkowski a proposé la précipitation par l'acétate neutre de plomb et la décoloration par le noir animal, mais il s'ensuit toujours une certaine perte en albumoses. Il a aussi recommandé

d'opérer sur très peu d'urine (10 à 15 cc.), mais sans obtenir de meilleurs résultats.

Le procédé de Bang consiste à précipiter les albumoses par le sulfate d'ammoniaque et à centrifuger. Les albumoses, l'albumine, l'urobiline et un peu d'acide urique et de sels uriques se trouvent ainsi séparés; on humecte et on triture le précipité avec de l'alcool à 97°, qui dissout l'urobiline. Le résidu est dissous dans un peu d'eau et filtré; le filtratum renferme les albumoses, que l'on décèle par la réaction habituelle du biuret. En présence d'une très forte proportion d'urobiline, on doit répéter plusieurs fois le lavage à l'alcool; puis, on dissout dans l'eau le résidu de ces lavages; on agite avec du chloroforme et quelques gouttes de SO^4H^2; on décante le chloroforme au moyen d'une pipette, et on effectue la réaction du biuret sur la solution aqueuse. Si l'on n'a pas d'appareil centrifugeur à sa disposition, on fait bouillir 10 cc. d'urine avec 8 gr. de sulfate d'ammoniaque; une partie des albumoses se précipite sur les parois du tube; on vide celui-ci; on le lave avec de l'alcool; on dissout dans l'eau le résidu adhérent aux parois et on fait la réaction du biuret. L'extrait alcoolique peut servir pour faire la réaction de l'urobiline par le chlorure de zinc. Quelques gouttes de chlorure de zinc donnent, en présence de l'urobiline, une magnifique fluorescence.

Si l'urine renferme beaucoup d'hématoporphyrine, au point que, après la précipitation par le sulfate d'ammoniaque, l'extrait alcoolique soit rouge et donne au spectroscope les bandes caractéristiques, on doit commencer par précipiter l'urine par le chlorure de baryum, qui précipite l'hématoporphyrine. L'urobiline et les albumoses restent en solution. Si l'on néglige cette précaution, l'hématoporphyrine donne, par la suite, en présence de la soude, une coloration rouge qui masque la réaction du biuret. C. F.

Essai de l'aldéhyde formique. — M. C. E. SMITH (*Amer. Journ. of Pharm.*, 1898, p. 86) — L'auteur passe d'abord en revue les principales méthodes qui ont été proposées pour l'essai de la formaldéhyde : méthode à l'hydroxylamine (Brochet et Cambier); méthode à l'iode (Romijn); méthode au cyanure de potassium (Romijn); méthode aux alcalis fixes ; enfin méthode à l'ammoniaque (Legler).

L'auteur propose une modification de cette dernière méthode.

Mode opératoire. — On dissout 2 gr. de chlorure d'ammonium pur et neutre dans 25 cc. d'eau, que l'on introduit dans un flacon fermant bien. On ajoute 2 gr. 25 de l'échantillon, puis on verse, à l'aide d'une burette, 25 cc. d'une solution normale de potasse caustique. On ferme aussitôt le flacon, et on laisse en di-

gestion pendant une demi-heure. On ajoute alors quelques gouttes d'acide rosolique et on détermine l'excès d'ammoniaque avec une solution normale de SO^4H^2. Chaque cc. de potasse consommé correspond à 0,50 p. 100 de formaldéhyde.

La réaction peut se représenter par les équations suivantes :

$$AzH^4Cl + KOH = AzH^4OH + KCl$$
$$4AzH^4OH + 6CH^2O = (CH^2)^6Az^4 + 10H^2O.$$

Caractères des solutions commerciales de formaldéhyde. — La solution doit contenir 35 à 40 p. 100 de formaldéhyde vraie. On dose cette dernière par la méthode précédente ou par la méthode de Brochet et Cambier.

La solution doit être transparente et incolore, avoir une odeur piquante et une saveur caustique. Elle doit avoir une réaction neutre ou faiblement acide. Le poids spécifique doit être environ 1.08 à 15 degrés. Elle doit être miscible en toutes proportions dans l'eau et dans l'alcool. Mélangée avec une solution ammoniacale de nitrate d'argent, il se forme un dépôt d'argent réduit. Elle réduit la liqueur cupropotassique.

2 cc. de la solution, mélangés d'un égal volume de solution de potasse et additionnés de 0,5 gr. de résorcine, donnent, à l'ébullition, une coloration jaune qui devient peu à peu rouge.

2 gouttes de solution de formaldéhyde, ajoutés à 5 cc. de SO^4H^2 ($D = 1.84$) contenant un peu d'acide salicylique, donnent une coloration rouge foncée permanente et qui se développe immédiatement.

1 cc. de solution de formaldéhyde, évaporé à sec au bain-marie, après addition de 5 cc. d'eau ammoniacale, forme un résidu blanc cristallin, lequel, humecté de SO^4H^2 et chauffé, développe l'odeur piquante de la solution originale.

10 cc. de la solution ne doivent pas exiger plus de 0 cc. 25 de solution normale de potasse pour leur neutralisation (absence de plus de 0,1 p. 100 d'acide formique).

La solution ne doit offrir ni les caractères du sodium, ni ceux du potassium. Diluée de trois fois son volume d'eau, elle ne doit précipiter ni par le chlorure de baryum, ni par le nitrate d'argent, ni par l'hydrogène sulfuré ou l'oxalate d'ammonium.

1 cc. de la solution, mélangé avec 10 cc. de solution d'iode et additionné de potasse jusqu'à décoloration, ne doit donner aucun précipité d'iodoforme (absence d'acétone).

P. T.

Méthode rapide pour la détermination de l'amidon dans les farines. — M. E. DOWZARD (*Chemical News*, 11 mars 1898, p. 107). — Cette méthode est basée sur la transformation de l'amidon en une substance optiquement active sur la lumière polarisée, par l'influence de la diastase.

On peut trouver actuellement dans le commerce de bons extraits de malt transformant un poids égal de fécule de pommes de terre en un mélange de dextrine et de maltose, dans un espace de vingt minutes, le mélange étant maintenu à 48 degrés. On prépare un extrait répondant à ces conditions de la façon suivante : On dissout 50 gr. d'extrait de malt dans 500 cc. d'eau froide, on y ajoute 5 gr. de kaolin lavé ; on agite le mélange et on filtre jusqu'à obtention d'une liqueur parfaitement claire.

1 gr. de farine à examiner est mélangé avec une petite quantité d'eau froide ; on y ajoute ensuite environ 35 cc. d'eau bouillante, puis on maintient à 100 degrés pendant trente secondes ; on laisse refroidir jusqu'à 48 degrés et on ajoute 20 cc. exactement mesurés de la liqueur de malt ; on maintient le mélange à 48 degrés pendant vingt minutes et on porte à l'ébullition, puis on laisse refroidir et l'on amène à 100 cc. ; on ajoute une petite quantité de kaolin et on filtre. Le liquide clair est placé dans un tube de 20 cent. et examiné au polarimètre de Laurent.

Il est préférable de lire les divisions saccharimétriques, plutôt que les degrés d'arc.

20 cc. exactement mesurés de la liqueur de malt sont dilués avec 50 cc. d'eau ; on porte à l'ébullition, on laisse refroidir et l'on amène à 100 cc. ; on filtre et l'on détermine la rotation comme précédemment. La différence observée entre le second chiffre lu et le premier représente l'amidon contenu dans la farine, accompagné d'une petite quantité de dextrine.

Les farines contiennent des proportions variables de dextrine, et il est nécessaire, pour obtenir le dosage exact de l'amidon, de faire une petite correction ; on opère de la façon suivante : 1 gr. de farine est agité avec un peu d'eau pendant quelques minutes, puis le volume est amené à 100 cc. ; on ajoute 1 gr. de kaolin ; on porte à 100 degrés et on filtre ; le liquide est ensuite examiné au polarimètre et le chiffre lu est ajouté à celui trouvé pour la solution du malt. L'examen optique peut très bien se faire dans un tube de 10 cent. ; les résultats alors doivent être multipliés par 2.

1 gr. d'amidon dans 100 cc. d'eau = + 14,4 divisions saccharimétriques.

L'auteur a expérimenté cette méthode sur des amidons très purs de blé et de pommes de terre, séchés avec soin dans le vide, et les résultats obtenus prouvent que la méthode est très exacte.

Dans une première série d'expériences, la diastase a été laissée en contact pendant vingt minutes à 48 degrés et les liquides amenés juste à leur point d'ébullition ; dans une seconde série, l'action a été prolongée pendant trois heures avant de porter à l'ébullition ; divers extraits de malt ont été également employés dans les deux séries.

Un calcul très simple permet de déterminer le pourcentage d'amidon contenu dans une farine. En voici un exemple :

		Degrés saccharimétriques.
1 gr. de farine + 20 cc. de solution de malt		+ 22,7
20 cc. de solution de malt sans la farine	= + 12,3	+ 13,3
Correction pour la dextrine, etc. . . .	= + 1,0	
		+ 9,4

$$14,4 : 9,4 :: 100 : x = 65,5 \text{ p. } 100.$$

L'échantillon de farine contenait donc 65,5 p. 100 d'amidon. Un dosage d'amidon par cette méthode, en supposant la solution de malt préparée, peut être obtenu en deux heures.

H. C.

Recherche des matières amylacées dans le chocolat. — M. G. POSSETTO (*Gior. di Farm. di Torino*, 1898, p. 5). — Le cacao contenant normalement de la matière amylacée, l'addition de fécules étrangères ne peut être directement décélée par l'iode. L'auteur a cependant étudié l'action du temps sur la coloration obtenue, et il est arrivé aux résultats suivants : Si l'on introduit dans un tube à essai 2 gr. de cacao torréfié, pulvérisé et 20 cc. d'eau, et si, après ébullition de deux minutes, on ajoute 20 cc. d'eau, et, après refroidissement, 1/2 cc. de solution iodo-iodurée, on obtient, avec les cacaos purs, des colorations variables, mais non persistantes, tandis qu'avec les cacaos ou chocolats additionnés de fécule, la coloration est bleue et persistante.

Dix échantillons de cacaos purs ont donné des teintes grises, brunes, ou bleu violacé, disparaissant au bout de 2 à 16 minutes. Cinq cacaos, mélangés de 10 pour 100 d'amidon de blé ou de maïs, de dextrine, de fécule de pomme de terre ou de farine de châtaignes, se coloraient en bleu d'azur, persistant après vingt-quatre heures.

La solution iodo-iodurée est faite avec : iode 5 gr., iodure de potassium 10 gr., eau distillée 100 gr.

A. D.

Variabilité de la densité du beurre de cacao. — M. E. WHITE (*Pharmaceutical Journal*, 1898. p. 69). — En examinant la densité de 5 échantillons de beurre de cacao, préparés par lui-même, l'auteur a obtenu les chiffres suivants :

	Après 1 heure.	Après 2 jours.	Après 3 jours.	Après 4 jours.	Après 3 semaines.
Guayaquil .	977	983	984	992	995
Grenade . .	978	986	990	993	997
Trinité . .	983	991	992	992	994
Ceylan . .	975	982	989	991	991
Caraque . .	979	984	987	998	998

Il attribue ces variations à un trouble moléculaire produit par

l'élévation de la température au moment de la fusion, trouble qui dure plusieurs jours.

A. D.

Falsification de la rhubarbe. — M. E. SAYRE (*Amer. Journ. of pharm.*, 1898, p. 129). — Dans ce travail, l'auteur étudie, au point de vue chimique et microscopique, les différences existant entre la rhubarbe officinale (*Rheum officinale*), ordinairement considérée comme fournissant la vraie rhubarbe, le *Rheum raponticum* ou rhubarbe européenne et le canaigre.

Les éléments caractéristiques de la rhubarbe pulvérisée sont les grains d'amidon, les cristaux d'oxalate de chaux et les masses de cristaux aciculaires d'acide chrysophanique.

Dans les deux variétés de *Rheum* signalées, ces caractères sont semblables. Pour différencier des spécimens purs, l'auteur emploie l'ammoniaque. La poudre de *Rheum officinale*, humectée d'ammoniaque, devient rouge brique foncé, tandis que celle de *Rheum raponticum*, devient rouge saumon.

Le canaigre donne une couleur brunâtre. Les falsifications avec le canaigre peuvent être décelées par la présence caractéristique de longs grains d'amidon.

P. T.

Recherche des colorants jaunes azoïques dans les matières grasses. — M. J. GEISLER (*Journ. of. Amer. Chem. Soc.*, 1898, p. 110). — La matière grasse filtrée est étendue sur une plaque de porcelaine blanche. On ajoute une pincée de terre à foulon (argile) et l'on agite en observant le changement de coloration.

Si la matière grasse est artificiellement colorée, il se produit une coloration variant du rose au violet-rouge foncé. On peut ainsi constater jusqu'à 1/200e de milligr. de matière colorante.

Dans le commerce, la matière colorante jaune est ordinairement mélangée d'une variété orangée qui ne donne aucun changement de coloration avec la terre à foulon.

P. T.

Essai de la pepsine. — M. ALLEN (*Pharm. Journ.*, 1897, p. 551). — Le procédé proposé par M. Allen repose sur la propriété que possède l'eau bromée, en milieu acidulé par HCl, de précipiter tous les albuminoïdes (albumine, albumoses, peptone), sans précipiter les autres corps azotés (urée, créatine, créatinine, leucine, tyrosine, etc.).

Mode opératoire. — On fait digérer pendant trois heures, à une température de 40 degrés, 1 gr. d'albumine d'œuf avec 10 centigr. de la pepsine à essayer, dissous dans 20 cc. d'eau et additionnés de 25 cc. d'HCl décinormal.

Lorsque les trois heures sont écoulées, on neutralise au moyen de 25 cc. de solution décinormale de carbonate de soude, et on chauffe au bain-marie à 90 degrés pendant dix minutes ; on laisse refroidir ; on complète 100 cc. et on filtre ; le précipité retenu sur le filtre est la syntonine, qu'on dose par la méthode Kjeldahl.

On prend 50 cc. du filtratum, dans lequel on ajoute du sulfate de zinc en poudre jusqu'à saturation, afin de précipiter les albumoses ; après un contact d'une demi-heure, on filtre, pour séparer les albumoses, qui sont mélangées à la pepsine. On dose encore ces albumoses par la méthode Kjeldahl ; mais on a soin de retrancher du résultat obtenu la quantité d'azote provenant de la pepsine, ce qui est facile, si l'on a eu la précaution de doser préalablement l'azote dans la pepsine à essayer.

La peptone se trouve dans le liquide filtré saturé de sulfate de zinc ; on la précipite par l'eau bromée en excès, après acidulation par l'HCl ; on filtre sur un entonnoir garni d'un tampon d'ouate, et, après lavage du précipité, on y dose l'azote par le procédé Kjeldahl, en y joignant le tampon d'ouate qui retient une certaine portion du précipité.

Le liquide séparé ne contient plus que des substances azotées non albuminoïdes.

BIBLIOGRAPHIE

L'alimentation humaine, un grand tableau graphique en quatre couleurs, d'après le Dr König, par X. Rocques, ancien chimiste principal du Laboratoire Municipal de Paris. — Envoi franco contre mandat-poste de 2 fr. 50 adressé à M. Rocques, 11, avenue Laumière, Paris. — Le Dr König a consacré d'importants travaux à l'étude des matières alimentaires et il a réuni dans un ouvrage fort apprécié tous les documents analytiques relatifs à la composition des aliments. Le tableau graphique qu'il a dressé est, en quelque sorte, le résumé de cet important travail. Il comprend trois parties : 1° Les rations nutritives de l'enfant, de l'adolescent et des adultes ; 2° La composition des principales matières alimentaires d'origine animale et d'origine végétale ; 3° La digestibilité de quelques types d'aliments.

A chaque classe de principes nutritifs (albumine, graisse, hydrates de carbone) est attribuée une couleur, et la richesse des aliments en ces divers principes nutritifs est représentée par une bande horizontale colorée. La longueur est proportionnelle à la teneur centésimale. De cette manière, à la simple inspection du tableau on peut se rendre un compte immédiat de la composition de chaque aliment et l'on peut faire d'intéressantes comparaisons entre la richesse en albumine, graisse, hydrates de carbone des divers aliments d'origine animale ou végétale.

Ce tableau, qui a le mérite d'être très clair, intéressera vivement, non-seulement ceux qui s'occupent spécialement de l'étude des matières ali-

mentaires, mais tous ceux qui savent tirer un profit personnel de la connaissance des aliments et des régimes alimentaires. C. C.

Les Théories de l'Electrolyse, par AD. MINET, 1 vol. de 175 pages de l'Encyclopédie Léauté (Gauthier-Villars et Masson, éditeurs). Prix : 2 fr. 50. — Les *Théories de l'Electrolyse* viennent compléter la série des Ouvrages sur l'Electrochimie qu'avait entrepris M. Adolphe Minet et dont trois ont paru déjà dans l'*Encyclopédie des Aide-Mémoire* : l'*Electrométallurgie*, voie humide et voie sèche ; les *Fours électriques* et leurs applications: l'*Electrochimie*, production électrolytique des composés chimiques.

Ce quatrième et dernier volume comprend trois parties.

Dans la première partie, l'auteur s'occupe de l'historique de la question ; il rappelle quelques définitions, ainsi que les lois générales de l'électrolyse, abstraction faite de toutes théories sur le phénomène électrolytique ; il fait un résumé de la théorie physique de la pile.

La deuxième partie est consacrée à l'étude de la constitution des électrolytes et aux théories émises successivement par Grotthus, Clausius, Arrhénius.

La théorie d'Arrhénius s'appuie sur les théories modernes de la chimie, plus particulièrement sur celles qui se rapportent à la pression osmotique, aux tensions de vapeur et aux points de congélation des dissolutions : toutes questions auxquelles les travaux des Ostvald, des Van t'Hoff, des Raoult ont apporté une grande clarté. M. Minet y fait une excursion très intéressante.

Dans la troisième partie, l'auteur traite de la conductibilité des électrolytes ; il rappelle les travaux sur ce sujet de MM. Bouty, Poincaré, Daniel Berthelot, et les recherches de M. Chassy sur le transport électrolytique des ions à l'état combiné.

En résumé, ce livre, bien que consacré entièrement aux questions théoriques, est facile à lire, et l'industriel, autant que le savant, y trouvera profit ; il complète les ouvrages précédents de M. Minet et fixe l'état actuel de l'électrochimie, en même temps qu'il désigne la voie des progrès à venir.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Experts pour l'analyse des beurres. — Par arrêté en date du 16 mars 1898, publié au *Journal officiel* du 19 mars, M. le ministre de l'Agriculture a désigné, comme chimistes-experts pour l'analyse des échantillons de beurre et de margarine prélevés conformément aux dispositions de la loi du 16 avril 1897, concernant la répression de la fraude dans la fabrication de la margarine et le commerce du beurre, et du décret du 9 novembre 1897, portant règlement d'administration publique pour l'exécution de ladite loi, les chimistes dont les noms suivent :

1° M. Alla, directeur de la station agronomique de Châteauroux ;

2° M. Colomb-Pradel, directeur de la station agronomique de Nancy ;

3° M. Coudon, chef des travaux chimiques au laboratoire de l'Institut national agronomique, à Paris ;

4° M. Gaillot, directeur de la station agronomique de Laon;
5° M. Garola, directeur de la station agronomique de Chartres;
6° M. Gayon, directeur de la station agronomique de Bordeaux;
7° M. Charles Girard, directeur du Laboratoire municipal de Paris;
8° M. Houzeau, directeur de la station agronomique de Rouen;
9° M. Lechartier, doyen de la Faculté des sciences et directeur de la station agronomique de Rennes;
10° M. Louïse, professeur à la Faculté des sciences, directeur de la station agronomique de Caen;
11° M. Millau, directeur du Laboratoire d'essais des huiles et corps gras, à Marseille;
12° M. Müntz, membre de l'Institut, professeur et directeur du Laboratoire de Chimie à l'Institut national agronomique à Paris;
13° M. Pagnoul, directeur de la station agronomique d'Arras;
14° M. Roger, directeur de la station agronomique d'Amiens.
15° M. Villiers, professeur à l'Ecole supérieure de pharmacie de Paris.

Nous avons en vain cherché, sur la liste qui précède, le nom de M. Ferdinand Jean, et nous ne pouvons saisir les motifs qui ont empêché M. le Ministre de l'Agriculture de comprendre, parmi les experts ci-dessus nommés, un chimiste qui fait autorité en matière d'analyse des corps gras.

L'oléoréfractomètre, qu'il a imaginé avec M. Amagat, est un instrument dont les indications permettent d'identifier et de différencier les matières grasses. L'avis que nous exprimons à ce sujet est confirmé par MM. Ch. Girard et Dupré, qui ont écrit, dans l'*Encyclopédie Frémy*, le passage suivant : « C'est à MM. Amagat et Jean que revient l'honneur d'avoir trouvé « un appareil véritablement pratique pour l'examen au réfractomètre des « corps gras solides ».

D'autre part, nous reproduisons ci-dessous le passage suivant, que nous trouvons dans le journal *Les corps gras industriels*, du 15 mars 1898 et qui a été emprunté par ce Recueil aux *Chemische Mitteilungen*, supplément d'un journal fort répandu et fort apprécié en Allemagne, la *Seifensieder-Zeitung d'Augsbourg* : « M. Ferdinand Jean, dit le journal allemand en « question, est certainement, parmi les chimistes français s'occupant de « l'étude des corps gras, un des premiers ou du moins de ceux qui, à « côté du regretté Chevreuil, s'est le plus occupé, au point de vue théo- « rique et systématique, de l'exploration de ce vaste champ d'investiga- « tions. Aussi, les opinions qu'il exprime à ce sujet sont du plus haut « intérêt et peuvent à juste titre être considérées comme l'expression la « plus élevée de l'étude analytique des corps gras lubrifiants, ainsi que « de leur mise en valeur en France. »

Si les Allemands, qui ne prodiguent pas ordinairement leurs éloges aux savants français, tiennent un pareil langage, c'est que la compétence de M. Jean, en tout ce qui concerne l'analyse des matières grasses, est dans tous les pays indiscutée et indiscutable.

En réparant l'oubli volontaire ou involontaire qu'il a commis et qui a surpris la plupart des chimistes, M. le Ministre de l'agriculture accomplira un acte de justice qui recevra, nous en sommes persuadés, l'approbation générale.

C. C.

Liste des brevets d'invention relatifs à la chimie, demandés en France du 26 juillet 1897 au 9 septembre 1897 (1).

270.610. — 20 septembre 1896. — **Reychler.** — Procédé de préparation de dérivés sulfonés du camphre.

271.178. — 8 octobre 1897. — **Société C. F. Boehringer et Soehne.** — Procédé de fabrication de l'adénine et des adénines alcoylées.

271.119. — 8 octobre 1897. — **Société C. F. Boehringer et Soehne.** — Procédé de fabrication de l'hétéroxanthine, de la paraxanthine et des hypoxanthines méthylées.

271.156. — 9 octobre 1897. — **Société C. F. Boehringer et Soehne.** — Procédé de fabrication des oxypurines et de leurs dérivés alcoylés en partant des trichloropurines.

271.170 — 11 octobre 1897. — **Calliat.** — Nouveau produit chimique: le Sulfooléonate.

271.193. — 11 octobre 1897. — **Hoepfner.** — Nouveau mode de production de chlorure de zinc ou de zinc et de chlore.

271.280. — 13 octobre 1897. — **Lütze.** — Procédé pour produire le phénol en poudre par l'emploi de l'anhydrique borique.

271.849. — 2 novembre 1897. — **Hubou.** — Noir d'acétylène.

271.890. — 4 novembre 1897. — **Mac Gougan.** — Procédé perfectionné de production des nitrites alcalins ou alcalino-terreux.

272.031. — 9 novembre 1897. — **Parraga.** — Procédé et appareil pour la production du gaz formaldéhyde.

272.084. — 10 novembre 1897. — **Goldschmidt.** — Procédé de fabrication de l'acide oxalique et des oxalates.

(1) Communication de MM. Marillier et Robelet, Office international pour l'obtention des brevets d'invention en France et à l'étranger, 42, boulevard Bonne-Nouvelle, Paris.

CONCOURS

La Fédération agricole du Hainaut a offert à l'Association belge des chimistes, une médaille d'or d'une valeur de 50 francs destinée à récompenser le lauréat d'un concours portant sur le sujet suivant : *Indiquer un procédé pratique et simple permettant aux agriculteurs de reconnaître si une cire d'abeilles est falsifiée ou non, sans détermination de la proportion de matière étrangère.*

Adresser les travaux à M. Wauters, secrétaire général de l'Association, Palais du Midi, boulevard du Hainaut, à Bruxelles, avant le 31 décembre 1898. Les auteurs peuvent se faire connaître ; les mémoires seront la propriété de l'Association.

Le Gérant : C. CRINON.

Laval. — Imprimerie Parisienne L. BARNÉOUD et Cie, 8, rue Ricordaine.

TRAVAUX ORIGINAUX

Observations sur le dosage du tannin assimilable et le titrage du tannin et de l'acide gallique.

Par M. FERDINAND JEAN

La méthode généralement employée, pour l'essai des extraits astringents destinés au tannage des peaux, est celle de Hammer.

Cette méthode consiste à dissoudre, dans un volume déterminé d'eau distillée, un poids donné de l'extrait à analyser, ou à épuiser le bois ou l'écorce à analyser par l'eau distillée bouillante. Une partie de la solution est mise à macérer avec un excès de poudre de peau ; on filtre et l'on évapore, dans une capsule tarée, par exemple 50 cc. de la solution filtrée ; on sèche à 100 degrés et l'on pèse l'extrait ; on évapore, d'autre part, dans les mêmes conditions, 50 cc. de la solution primitive, dont l'extrait fournit la totalité des matières dissoutes. En retranchant, du poids de l'extrait brut, le poids de l'extrait fourni par la solution épuisée par la peau, on obtient, par différence, la teneur en tannin assimilable par la peau.

On sait qu'en opérant dans ces conditions, le tannin n'est pas seul fixé par la poudre de peau et que des matières extractives et colorantes, ainsi que des acides astringents analogues à l'acide gallique, sont plus ou moins fixés par la peau, par l'intermédiaire du tannin, et que toutes ces matières sont alors comptées comme tannin fixable par la peau.

Dans un long mémoire publié dans le *Journal of the American chemical Society* (T. 9, n° 4), mémoire qui a été reproduit *in extenso* dans le *Moniteur scientifique* de janvier 1888, M. Henry Rau, par une série d'expériences très minutieuses, a mis hors de doute la fixation des matières extractives et colorantes et d'une partie de l'acide gallique, par le tissu de Simand (osséine), qui est très souvent employé pour l'essai par la méthode Hammer. Au cours de son étude, M. Henry Rau a constaté que le procédé Lowenthal, qui est généralement employé pour titrer les extraits, avant et après l'action de la poudre de peau ou du tissu Simand, peut conduire à des résultats erronés, attendu que la décoloration du carmin d'indigo, employé comme régulateur et indicateur de l'oxydation par le permanganate de potasse, a lieu avant que la totalité du tannin soit oxydée.

M. Henry Rau a reconnu que l'osséine peut fixer 37 à 50 pour

100 d'acide gallique, alors qu'on sait que cet acide ne précipite ni la gélatine, ni l'albumine.

A l'appui de l'observation de M. Rau, concernant l'absorption de l'acide gallique par les tissus aptes à fournir de la gélatine, nous pourrons citer l'expérience suivante :

Dans 200 cc. d'eau distillée, on a dissous 0 gr. 2 d'acide gallique cristallisé ; 100 cc. de cette solution ont été mis en macération pendant douze heures avec 5 gr. de poudre de peau, puis on a filtré ; en titrant, au moyen de la solution d'iode, la solution primitive et la solution traitée par la peau, on a constaté que la poudre de peau avait fixé 42, 6 pour 100 d'acide gallique.

Aux objections qui peuvent être faites à la méthode Hammer, en ce qui concerne l'absorption des non-tannins et des matières extractives par la poudre de peau ou l'osséine, on a répondu que, dans l'opération du tannage, le tannin n'est pas seul assimilé par la peau ; que, par l'intermédiaire du tannin, des matières extractives et colorantes, nécessaires à la formation du cuir, se combinent à la peau et qu'il est bon d'en tenir compte dans l'essai des extraits tannifères, puisqu'il est démontré que le tannin pur ne produit que de mauvais cuirs.

Cette réponse ne serait pas sans valeur, s'il était démontré que la peau en poudre et le tissu osseux agissent sur une solution tannifère comme le fait la peau en tripe ; mais il nous a paru qu'il n'en doit pas être ainsi. D'abord, la peau plongée dans un jus astringent agit comme une membrane dans l'épaisseur de laquelle se passent des phénomènes d'endosmose et d'exosmose, de sorte que la peau est apte à faire une sélection et peut assimiler certaines matières de préférence à d'autres contenues dans la même solution ; et puis, dans la pratique, le poids de peau en présence est de beaucoup supérieur à celui des matières tannantes. Dans l'essai par la méthode de Hammer, on fait agir, au contraire, un grand excès de matière animale dont la texture est détruite ; il n'est donc pas surprenant que, dans ces conditions, il y ait une fixation anormale de non-tannins. On sait, du reste, que, dans les jus de tannerie épuisés de leur tannin par l'action de la peau, les matières colorantes et l'acide gallique s'accumulent et qu'ils présentent une assez forte coloration, alors que, si l'on agite une solution d'extrait avec de la poudre de peau, le liquide filtré est presque entièrement décoloré.

A l'appui de cette manière de voir, nous pouvons citer les expériences suivantes :

Dans une expérience rapportée plus haut, nous avons constaté qu'en faisant agir 5 gr. de poudre de peau sur une solution à 0 gr. 1

pour 100 d'acide gallique cristallisé, la peau avait retenu 42,6 pour 100 de l'acide gallique mis en expérience. Le même essai, fait en remplaçant la poudre de peau par 5 gr. de vermicelle de peau de lapin, convenablement épurée et sèche, a montré que la fixation de l'acide gallique n'était plus que de 27 pour 100.

Deux analyses d'extraits de chataigner, faites d'après la méthode de Hammer, en employant la poudre de peau dans un cas, et le même poids de vermicelle de peau de lapin, toutes autres choses égales d'ailleurs, dans l'autre cas, ont donné les résultats suivants :

ESSAI PAR LA POUDRE DE PEAU.

	Echantillon N° 1.	Echantillon N° 2.
Densité à 15 degrés	1.163	1.164
Tannin et matières fixables par la peau	22.56 p. 100	23.20 p. 100
Non-tannins	8.04 —	8.80 —
Totalité des matières fixées	30.60 —	32.00 —
Cendres	0.36 —	0.80 —

MÊME ESSAI PAR LE VERMICELLE DE LAPIN.

	N° 1.	N° 2.
Tannin et matières fixables	19.00 p. 100	19.20 p. 100
Non-tannins	11.60 —	12.80 —

Ces résultats montrent clairement que les tissus dont la structure est détruite n'agissent pas sur les solutions astringentes d'une façon comparable à la peau sous sa forme de membrane et que, si la méthode Hammer doit être employée pour le dosage du tannin et des matières assimilables par la peau, la poudre de peau devrait être remplacée par une macération de quarante-huit heures avec de la peau très mince, ayant encore sa structure anatomique, parce qu'alors les résultats obtenus au laboratoire sont beaucoup plus conformes à ceux qu'on obtient dans la pratique à la tannerie (1).

Si la méthode Hammer, modifiée dans le sens que nous préconisons, peut très bien convenir pour l'essai des matières astringentes destinées à la fabrication du cuir, nous estimons qu'elle est tout à fait inapplicable lorsqu'il s'agit de déterminer, *non plus les matières fixables par la peau*, mais le tannin et l'acide gallique dans certaines matières astringentes, le sumac par exemple.

Nous avons reconnu que, pour ces sortes de détermination,

(1) Voir : *Industrie des cuirs et peaux.* — Encyclopédie Léauté.

c'est-à-dire pour le dosage du tannin et de l'acide gallique, il fallait renoncer à l'emploi de la poudre de peau et même de la peau en membrane et effectuer la séparation du tannin et de l'acide gallique au moyen de l'albumine. Cette considération est basée sur l'expérience suivante : une solution contenant 0,1 p. 100 de tannin pur et 0 gr. 1 d'acide gallique a été titrée par la méthode à l'iode (1) ; une autre partie de cette solution a été triturée avec 0 gr. 5 d'albumine d'œuf sèche ; on a acidifié légèrement par l'acide acétique, porté à l'ébullition et filtré le tannate d'albumine, en même temps que l'excès d'albumine coagulé ; 10 cc. de la solution filtrée, devant contenir 0 gr. 005 d'acide gallique, ont donné, par titrage à l'iode, 0 gr. 00489 d'acide gallique. En opérant la séparation du tannin par l'albumine, on n'a eu qu'une perte de 2,2 p. 100 d'acide gallique, alors que nous avons établi qu'avec la poudre de peau, la perte est de 42,6 p. 100 et de 27 p. 100 avec la peau en membrane.

Deux sumacs titrés par l'iode comparativement, en employant la poudre de peau dans un cas, et l'albumine dans l'autre cas, pour séparer l'acide gallique du tannin, ont fourni les résultats suivants :

SÉPARATION PAR LA POUDRE DE PEAU

	Echantillons A.		N.	
Tannin	26.866	p. 100	25.680	p. 100
Acide gallique	2.396	—	2.036	—
Mat. extractives par différence	21.238	—	17.284	—
Total des matières solubles. .	50.500	—	45.000	—

SÉPARATION PAR L'ALBUMINE

	A.		N.	
Tannin	26.866	p. 100	25.680	p. 100
Acide gallique	13.400	—	11.964	—
Mat. extractives par différence	10.234	—	7.356	—
Total des matières solubles. .	50.500	—	45.000	—

Lorsqu'on emploie l'albumine pour séparer les non-tannins, il

(1) Dans les essais par la méthode Hammer, il y a lieu d'introduire une correction pour tenir compte des matières solubles abandonnées par la poudre de peau ou le vermicelle de peau de lapin.

Pour établir cette correction, nous faisons macérer 5 gr. de poudre de peau ou de vermicelle de peau dans 100 cc. d'eau distillée ; nous filtrons ; nous évaporons 25 ou 50 cc. de la solution et nous pesons le résidu sec. Avec la poudre de peau que nous employons, la correction, pour 25 cc., est de 0 gr. 002 ; avec le vermicelle de lapin, la correction est de 0 gr. 006 pour 25 cc.

est nécessaire d'établir la correction spéciale à faire subir au titrage par la solution d'iode, c'est-à-dire le volume de solution d'iode absorbée par les matières restées en solution après la coagulation de l'albumine.

Cette correction se détermine une fois pour toutes de la façon suivante : 0 gr. 5 d'albumine d'œuf sont dissous dans 100 cc. d'eau distillée ; on acidifie par quelques gouttes d'acide acétique ; on coagule l'albumine par la chaleur ; puis l'on filtre ; 10 cc. de la solution filtrée sont alors additionnés de bi-carbonate de soude, amenés au volume de 50 cc. avec de l'eau distillée ; puis, on y verse la solution d'iode, jusqu'à ce qu'une goutte, portée sur la feuille de papier buvard blanc, frottée d'amidon en poudre, produise une légère tache bleuâtre. Avec la poudre de peau, la correction, pour un volume de 50 cc., est, en général, de 0 cc. 4 ; avec l'albumine, nous avons trouvé 1 cc. de correction.

Sur la recherche du rocou dans le lait.

Par M. A. Leys,
Chimiste au Laboratoire municipal de Paris.

M. J. Froidevaux, dans le numéro du 15 avril des présentes *Annales*, donne une méthode pour rechercher et caractériser le rocou dans le lait. Nous ne pouvons que le remercier d'avoir bien voulu consacrer nos recherches. Dans le numéro du 15 mars du *Journal de pharmacie et de chimie*, nous avions, le premier, publié un procédé pour déceler le rocou dans le lait. Ce procédé avait pour base la teinture de la cellulose plongée dans une solution ammoniacale de la matière colorante et le virage subséquent par un acide faible.

Ce mode d'opérer est également le sien.

La modification apportée par M. Froidevaux exige moins de manipulations, il est vrai, mais il lui faut quatre jours pour se prononcer ; avec notre procédé, nous obtenons le renseignement dans la même journée.

La coloration artificielle du lait est une pratique qui commence à devenir courante à Paris. Des négociants peu scrupuleux, dans le but de donner à leur marchandise l'apparence de qualités qu'elle n'offre pas en réalité, lui donnent une légère teinte jaune par l'addition d'une faible quantité de matière colorante. On s'en rend compte d'une façon grossière en laissant le lait se coaguler lui-même ou en produisant la coagulation par la présure. On jette le tout sur un filtre et on laisse écouler le petit lait. Le caséum restant retient énergiquement la matière colorante, avec

laquelle il forme une véritable teinture, et il présente une couleur différente de celle qu'il offre à l'état naturel. Dans le présent travail, nous nous sommes proposé d'extraire et de caractériser le rocou employé pour la coloration des laits. Nous traitons 50 cc. du lait suspect dans une boule à décantation par un volume double du mélange éthéro-alcoolique suivant :

Alcool à 93°	2.400 cc.
Ether	3.200 —
Eau	200 —
Ammoniaque de densité 0,92. . .	80 —

Ce mélange est celui qui nous sert pour doser le beurre par la méthode Adam. Après agitation, on abandonne au repos, et le liquide ne tarde pas à se séparer en deux couches. La couche supérieure est une solution éthérée de la matière grasse du lait ; l'autre, opalescente, tient la caséine et les autres éléments en solution dans l'eau éthéro-alcoolisée ammoniacale. La matière colorante du rocou passe presque entièrement dans ce liquide ammoniacal, qu'elle colore en jaune verdâtre. Après un repos de 20 minutes, on recueille cette couche inférieure dans une deuxième boule à décantation, et on lui ajoute par petites fractions la moitié de son volume d'une solution à 10 p. 100 de sulfate de sodium, en retournant la boule, sans agiter, après chaque addition. Il se forme un précipité qui ne tarde pas à s'agglomérer en grumeaux blancs assez volumineux, qui remontent à la surface. Grâce à ce procédé, on parvient à séparer la majeure partie de la caséine, sans entraîner la matière colorante, qui reste en solution dans l'eau alcoolisée ammoniacale. On peut alors songer à l'extraire par l'alcool amylique, ce qui eût été impossible auparavant, vu l'affinité de la caséine pour le colorant.

Quand tous les grumeaux se sont rassemblés et que le liquide qui les baigne s'est éclairci, on décante celui-ci au-dessus d'une toile métallique et on le répartit dans quatre tubes à essais que 'on remplit aux deux tiers. On complète chaque tube avec de l'alcool amylique convenablement décoloré, et on agite fortement. Il se produit une émulsion stable de l'alcool, et, pour la détruire, on est obligé d'employer le tour de main suivant : on plonge les 4 tubes dans un vase de Bohême renfermant de l'eau distillée froide jusqu'à mi-hauteur et on le porte au bain-marie. La température s'élève lentement dans les tubes et l'alcool amylique remonte peu à peu à la surface. Quand l'eau atteint 80 degrés, l'opération est ordinairement terminée. L'alcool s'est rassemblé, entraînant la matière colorante, et au-dessous, le liquide a pris une teinte rou-

geâtre, en même temps qu'il laisse échapper de fines bulles de vapeur. On retire les 4 tubes et on rassemble dans une capsule l'alcool amylique que l'on fait évaporer. Le résidu jaune foncé que l'on obtient est repris par de l'eau chaude ammoniacale et faiblement alcoolique, On y plonge une bande de tissu de coton convenablement blanchi et l'on évapore presque complètement au bain-marie. On retire le coton teint en jaune, on le lave légèrement et on le plonge dans une solution d'acide citrique ou d'un autre acide faible. Le tissu vire instantanément au rose dans le cas où le lait était coloré au rocou. Un lait non coloré, soumis à ce traitement, donne bien au coton une légère coloration jaune, mais jamais on n'observe de virage par un passage à l'acide citrique. Il en est de même quand, au lieu d'avoir affaire au rocou, on se trouve en présence du safran, du curcuma ou de la matière colorante des fleurs de souci.

Le virage au rose du coton teint en jaune est donc caractéristique et indique la présence du rocou dans le lait.

Appareil continu pour la production des gaz.

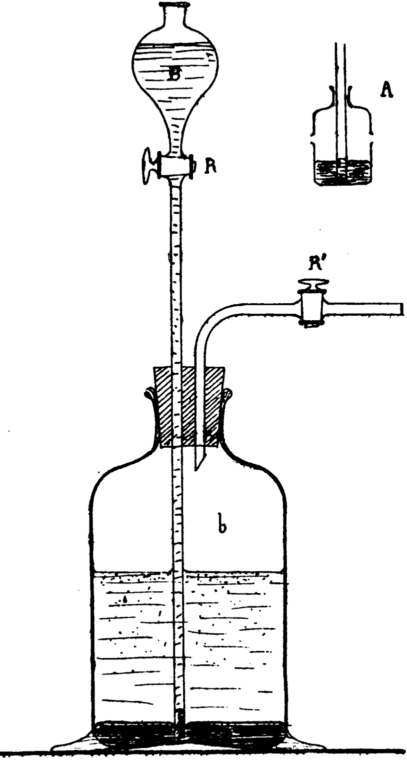
Par M. G. Sellier.

Tous les appareils destinés à produire les différents gaz, à froid et d'une manière continue dans les laboratoires sont basés sur l'attaque d'un corps solide (métal, carbonate, sulfure) par un acide dilué, généralement HCl. Si leur fonctionnement est régulier au début, il n'en est plus de même par l'usage, et le dégagement gazeux produit est bien souvent douteux après quelques alternatives de marche et de repos. Au bout de peu de temps, ils sont complètement encrassés et on est alors obligé de remplacer le corps attaqué et l'acide, bien que leur action l'un sur l'autre ne soit pas terminée. Les nombreux appareils décrits jusqu'ici utilisent le déplacement de l'acide attaquant par le gaz produit; leurs formes sont plus ou moins compliquées, mais tous sont sous pression à l'état de repos.

Cherchant à produire des gaz purs, nous avons pensé que la première des conditions était de partir de corps purs. Les sels alcalins se purifient plus facilement que ceux des métaux usuels, mais leur solubilité en rend l'emploi difficile. Nous sommes arrivé à régulariser leur attaque en combinant l'appareil suivant, dont la forme extérieure est bien connue dans les laboratoires, mais que d'appareil intermittent nous avons transformé en appareil continu.

Il est constitué par un flacon ordinaire, de capacité variable,

muni d'un bouchon en caoutchouc percé de deux trous ; dans l'un d'eux, passe une boule à brome à robinet, l'autre reçoit un tube à robinet de verre ordinaire, communiquant au flacon laveur. Le tube de la boule à brome descend dans la partie inférieure du flacon et plonge de 3 à 4 mm. dans une couche de mercure. Le corps à attaquer est une solution saturée à froid d'un sel de potasse ou de soude (sulfure, carbonate) placée dans le flacon sur le mercure. La boule à brome étant remplie d'acide dilué, si nous ouvrons les robinets R et R′, sous l'influence de la pression exercée en B l'acide refoulera le mercure et se trouvera en contact avec le sel à attaquer, d'où formation de gaz. Par le robinet R′, on en règle le débit, de sorte que, si la pression de l'atmosphère gazeuse b est supérieure à celle de B, le mercure formera soupape de retenue de l'acide, en même temps que régulateur de pression.



Pour mettre l'appareil au repos, on ferme R′ et, quand le mercure est monté de 2 ou 3 cm. dans le tube de la boule à brome, on ferme R ; puis on ouvre R′ ; l'excès de gaz est chassé et l'appareil se trouve au repos sans aucune pression intérieure ; de plus, la séparation des corps attaquant et attaqués est bien établie.

En opérant ainsi sur des solutions de sels purs, on obtient des gaz purs et l'on a cet avantage de ne jamais avoir l'appareil encrassé par des dépôts de sels insolubles qui viennent interrompre l'attaque.

Lorsque l'appareil est destiné à la production de gaz qui, comme le chlore, peuvent attaquer le mercure, on fait plonger le tube de la boule à brome dans un petit flacon de verre à fond

plat d'environ 3 cm. de diamètre, contenant le mercure et percé latéralement de deux petits trous comme il est indiqué en A. Cette disposition est surtout avantageuse lorsque le corps à attaquer est un métal ou un sel insoluble (zinc, marbre, sulfures de fer ou d'antimoine, chlorure de chaux). Nous pensons que l'emploi de cet appareil rendra des services dans les laboratoires d'analyses dans lesquels on n'a pas besoin de grandes productions de gaz ; il est simple, et sa disposition permet d'avoir un courant lent, aussi bien que rapide, sous une pression d'au moins 25 cm. d'eau.

Titrage de l'iodoforme.

Par M. G. Meillère, pharmacien en chef de l'hôpital Tenon.

L'évaluation quantitative rigoureuse de l'iodoforme présente quelques difficultés, lorsque ce corps se trouve associé à d'autres matières organiques solubles dans les mêmes dissolvants, comme dans les pansements iodoformés.

Le problème se pose également, lorsqu'on cherche à doser l'acétone en la transformant en iodoforme (essai des méthylènes, évaluation urologique de l'acétone, etc.).

Quel que soit le procédé suivi, on doit toujours contrôler le résultat en dosant l'iode contenu dans le produit isolé.

Les méthodes proposées reposent presque toutes sur la décomposition de l'iodoforme par la potasse alcoolique. L'iodure formé est ensuite évalué volumétriquement.

On peut arriver rapidement à une détermination rigoureuse de l'iode en adoptant la technique suivante :

L'iodoforme est introduit dans un matras d'essayeur ; si le corps est dissous, on évapore la solution dans le matras même ; on verse sur le produit 25 centimètres cubes d'acide nitrique pur, exempt de chlore ; puis on ajoute un léger excès de nitrate d'argent (1 gr. 70 pour 1 gramme d'iodoforme) ; on relie l'appareil à un tube à boules de Liebig, contenant quelques centimètres cubes de solution de nitrate d'argent.

Le matras est chauffé lentement pendant dix minutes, en évitant l'ébullition de l'acide. On augmente ensuite la température, afin d'achever la décomposition de l'iodoforme ; l'aspect du précipité renseigne parfaitement sur la marche de l'opération.

Dans une analyse bien conduite, la solution argentique du tube témoin ne doit pas se troubler ; si cet accident se produisait, il suffirait de joindre cette solution trouble à la liqueur acide.

La solution nitrique ne répand plus de vapeurs nitreuses lors-

que la réaction est terminée ; on étend à 150 centimètres cubes avec de l'eau distillée ; on chauffe jusqu'à clarification ; puis on recueille le précipité sur un filtre taré dans un pèse-filtre ; on lave et on sèche à 100 degrés.

Deux doses d'iodoforme de 1 gramme ont donné respectivement 1 gr. 782 et 1 gr. 785 d'iodure d'argent, au lieu de 1 gr. 789, chiffre théorique représentant le poids de l'iodure d'argent (3AgI) que forme l'iode contenu dans 1 gramme d'iodoforme (CHI^3).

Le procédé que nous venons de décrire ne convient pas au dosage de l'iode dans la plupart des dérivés organiques, qui exigent, en général, l'emploi d'un dispositif à reflux ou du tube scellé (méthode de Carius).

Nota. — Il faut éviter de mettre en contact l'iodoforme et le nitrate d'argent secs, ce qui peut amener une déflagration. Cet accident n'est pas à craindre en présence de l'acide nitrique ; aussi, convient-il d'introduire les produits dans le matras dans l'ordre indiqué plus haut.

Recherche du glucose à l'aide de la teinture de tournesol.

Par M. A.-M. Julhiard.

De même que sur les liqueurs cuivriques, le glucose agit comme réducteur sur certaines matières colorantes. C'est ainsi que M. Dupont a montré que ce sucre décolore une solution de bleu de méthylène.

D'autres matières colorantes donnent le même résultat. On sait, par exemple, que l'indigo est également décoloré par le glucose en solution alcaline. C'est, du reste, cette réduction qui est employée dans l'industrie pour l'impression.

Les médecins utilisent aussi cette propriété pour faire un réactif portatif : des feuilles de papier sont imprégnées, les unes de carmin d'indigo, les autres de carbonate de potasse. Une bandelette alcaline et une colorée sont plongées dans l'urine à essayer et on chauffe. Si la couleur bleue disparaît, l'urine contient du glucose.

De notre côté, nous avons constaté que la teinture de tournesol perd aussi sa couleur lorsqu'elle est chauffée en solution alcaline avec du sucre réducteur.

Nous avons cru devoir signaler cette réaction, non pas pour la conseiller dans les laboratoires où le chimiste possède, à notre avis, des réactifs préférables aux précédents, mais parce qu'elle peut être de quelque utilité à un médecin ou à un pharmacien pour l'examen des urines.

Pour faire un essai, on chauffe l'urine à l'ébullition après avoir ajouté un peu de carbonate de soude, puis quelques gouttes de teinture de tournesol. Si le liquide reste franchement coloré en bleu, l'urine est normale; mais elle est sucrée, si elle prend une teinte jaune sale. En laissant le précipité se déposer, la réaction est encore plus nette, et l'on voit l'urine qui contient du glucose reprendre sa teinte jaune primitive, tandis que celle qui n'en renferme pas reste parfaitement bleue. Il ne faut pas trop attendre pour faire cet examen, car, après réduction, le tournesol reprend peu à peu, au contact de l'air, sa couleur primitive.

Le papier de tournesol, comme celui d'indigo, peut servir de réactif portatif.

La teinture et le papier de tournesol étant des réactifs très communs, ils pourront sans doute rendre quelque service dans ces recherches spéciales.

Analyse chimique et essais des combustibles.

Par M. L. Campredon.

(*Suite*) (1).

F. — Analyse des cendres des combustibles.

Dans certains cas, et notamment lorsque les houilles sont destinées à la fabrication du coke métallurgique, il est indispensable de connaître, non seulement le *quantum* des cendres, mais encore la composition chimique de ces cendres.

L'analyse complète des cendres est analogue à celle des produits réfractaires. Voici, à grands traits, le mode opératoire à suivre :

Fondre 5 gr. (2) de cendres avec 15 gr. d'un mélange, à poids égaux, de carbonate de sodium et de carbonate de potassium, dans un creuset de platine. Reprendre par l'eau acidulée avec de l'acide chlorhydrique; ajouter ensuite un excès de ce même acide et évaporer à sec pour insolubiliser la silice. Reprendre par l'acide chlorhydrique, étendre d'eau et filtrer pour recueillir la *silice,* tandis que l'on reçoit la liqueur filtrée dans un ballon jaugé de 500 cc. On lave et on parfait le volume à 500 cc. On prend :

100 cc., correspondant à 1 gr., pour doser l'oxyde de fer et l'alumine par précipitation au moyen de l'ammoniaque, etc.

(1) Voir *Annales de Chimie analytique*, 1898, p. 77 et 119.
(2) Pour obtenir une quantité de cendres suffisante pour l'analyse, on incinère un poids convenable de houille dans un ou plusieurs têts à rôtir que l'on place dans un four à moufle,

100 cc., correspondant à 1 gr., pour doser l'oxyde de fer seul par précipitation au moyen de l'ammoniaque, filtration, redissolution et titrage du fer.

100 cc., correspondant à 1 gr., pour doser le manganèse, la chaux et la magnésie. A cet effet, on ajoute un peu de brôme et un excès d'ammoniaque. On précipite ainsi l'oxyde de fer, l'alumine et l'oxyde de manganèse; le précipité est recueilli sur un filtre, on le redissout dans l'acide et on dose le manganèse par le permanganate. La liqueur séparée des oxydes par filtration contient la chaux et la magnésie, que l'on dose par les moyens ordinaires.

100 cc., correspondant à 1 gr., pour doser l'acide sulfurique par précipitation au moyen du chlorure de baryum, etc.

50 cc., correspondant à 0 gr. 500, pour doser le phosphore, comme on le verra un peu plus loin.

Les alcalis sont dosés sur une prise spéciale par la méthode *Lawrence Smith* simplifiée : désagrégation de la cendre par chauffage au rouge avec du carbonate de chaux et du chlorure d'ammonium; élimination de la chaux soluble, etc. (1).

Exemple d'analyse de cendres d'une houille du pays de Galles :

Silice	42,50
Alumine	28,25
Oxyde de fer.	18,75
Oxyde de manganèse . .	0,19
Chaux.	2,80
Magnésie	1,85
Acide sulfurique . . .	1,03
Acide phosphorique . .	0,47
Alcalis.	4,20
	100,04

Dosage du phosphore dans les cendres.

La teneur en phosphore des cendres de la houille, ou du coke en provenant, est particulièrement importante quand le combustible doit être passé au haut-fourneau, en vue de fabriquer des fontes fines, pour lesquelles la proportion de phosphore doit être très faible.

On s'accorde à doser le phosphore sur les cendres des combustibles, quitte à rapporter ensuite, par le calcul, la teneur à la houille ou au coke.

(1) Voir *Guide pratique du chimiste métallurgiste et de l'essayeur,* analyse des matériaux réfractaires acides.

A la suite de nombreuses expériences, nous avons reconnu que l'acide chlorhydrique concentré est incapable de dissoudre la totalité des phosphates que renferment les cendres, et, de plus, l'insuffisance de l'attaque est d'autant plus marquée que les cendres ont été chauffées davantage.

En conséquence, nous préconisons la fusion préalable des cendres avec les carbonates alcalins, comme suit :

Fondre 0 gr. 600 de cendres avec 3 gr. du mélange de carbonates alcalins et maintenir en fusion pendant quelques instants dans un creuset de platine.

Après refroidissement, on reprend la masse solide par l'eau acidulée d'acide chlorhydrique ; on fait tomber la liqueur dans une capsule de porcelaine, et on évapore à sec pour insolubiliser la silice. On reprend de nouveau par l'acide, et on reçoit le tout dans un ballon de 60 cc. On parfait le volume avec de l'eau, puis on filtre sur un papier sec et on prélève 50 cc. de liqueur, correspondant à 0 gr. 500 de cendres.

La liqueur, placée dans une petite fiole poire, est neutralisée par l'ammoniaque, acidifiée ensuite légèrement par l'acide nitrique, portée à 60 degrés et précipitée par addition de 20 à 30 cc. de liqueur molybdique. Après deux heures de repos, on filtre pour recueillir le phosphomolybdate d'ammoniaque sur un double filtre taré.

Nota. — Au lieu de précipiter directement par la liqueur molybdique, on pourra séparer préalablement l'oxyde de fer et l'alumine, qui retiendront l'acide phosphorique. Ce précipité filtré et lavé sera redissous sur le filtre au moyen d'une petite quantité d'acide nitrique dilué et bouillant, puis on ajoutera de la liqueur molybdique, etc.

Les teneurs en phosphore des cendres de houille varient depuis des traces jusqu'audelà de 2 p. 100. M. Seaton a signalé une teneur de 2,89 p. 100.

Exemple d'analyse d'une houille du pays de Galles.

Analyse faite sur la houille non desséchée :

Eau hygrocospique	1,50	
Matières volatiles	21,15	
Cendres	7,60	
Carbone fixe	69,75	
	100,00	
Soufre	1,26	0/0
Pouvoir agglutinant (1)	12	

(1) Voir plus loin la signification de ce résultat.

Phosphore dans les cendres. .	0,240
Phosphore dans la houille . .	0,018

2° Analyse chimique élémentaire.

L'analyse chimique élémentaire fournit les teneurs des éléments constitutifs du combustible (hydrogène, carbone, azote, oxygène), sans donner aucune indication sur la manière dont se comporteront ces éléments au cours de l'utilisation du combustible.

Nous ne pensons pas qu'il soit utile de revenir sur la description des procédés classiques suivis pour l'analyse élémentaire.

Le carbone et l'hydrogène sont dosés au moyen du tube à combustion. M. Mahler a apporté à l'appareil traditionnel quelques modifications ingénieuses qui simplifient son emploi (Voir *Contribution à l'étude des combustibles*, par M. *Mahler*. Baudry, éditeur).

On dose l'azote par la méthode à la chaux sodée (*Will* et *Warrentrapp*) et mieux encore en appliquant la méthode indiquée par *Kjeldahl*.

L'oxygène est obtenu par différence.

Il importe de noter que l'analyse élémentaire des combustibles nécessite une installation importante et des soins assidus ; aussi, ce procédé d'investigation est-il rarement suivi dans les laboratoires industriels ; il reste l'apanage des grands laboratoires scientifiques.

(*A suivre*).

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Dosage de l'oxyde de carbone dans l'air. — M. NICLOUX (*Comptes rendus*, 7 mars 1898, p. 746). — L'auteur a souvent eu à doser l'oxyde de carbone dans l'air par la méthode de M. Gréhant, qui consiste à fixer l'oxyde de carbone par le sang d'un mammifère vivant, à extraire les gaz d'un volume déterminé du sang et les analyser au grisoumètre. La proportionnalité entre l'oxyde de carbone fixé par le sang et celui contenu dans le milieu résout le problème du dosage.

Bien que cette méthode donne d'excellents résultats, l'auteur a pensé qu'il serait avantageux d'imaginer un procédé entièrement chimique, permettant de doser l'oxyde de carbone même dans des proportions variant entre 1/1000e et 1/30000e. Ce procédé utilise l'oxydation de l'oxyde de carbone par l'acide iodique anhydre à la température de 150 degrés, qui donne de l'a-

cide carbonique et de l'iode libre, que l'on dose par le procédé Rabourdin. Pour effectuer ce dosage, on prend trois tubes en U à tubulures latérales ; le premier contient de la potasse en pastilles, le second de la ponce sulfurique, et le troisième, 25 à 40 gr. d'acide iodique anhydre. On ferme à la lampe les deux branches de ce dernier, pour éviter l'introduction de matières organiques.

A la suite de l'acide iodique, on place un tube de Will contenant 5 cc. de lessive de soude (D = 1,3) additionnée de 5 cc. d'eau.

Une aspiration réglée à 10 cc. par minute peut faire circuler le gaz dans le sens du premier tube vers le tube de Will ; le tube à acide iodique plonge dans un bain d'huile.

Le gaz à analyser circule dans les premiers tubes, où il se débarrasse de l'acide carbonique, de l'hydrogène sulfuré, de l'acide sulfureux et de la petite quantité d'eau qu'il peut retenir. Le gaz arrive au contact de l'acide iodique, maintenu à 150 degrés par le bain d'huile. L'oxyde de carbone s'oxyde et la vapeur d'iode entraînée est retenue par la solution alcaline du tube de Will. Le gaz ayant entièrement circulé, on en chasse les dernières portions par une aspiration d'air atmosphérique.

La solution alcaline contenant l'iode est rendue acide par SO^4H^2 ; on ajoute quelques centigr. de nitrite de soude et 5 cc. de chloroforme ou de sulfure de carbone. On agite fortement ; l'iode se dissout en communiquant au dissolvant une teinte rose que l'on compare à celle obtenue dans les mêmes conditions avec une solution titrée d'iodure de potassium à 0 millig. 1 par cc. Si l'iodure de potassium est exprimé en milligr., le volume d'oxyde de carbone en centimètres cubes à 0 degré et 760 mm. est donné par la formule

$$CO = \frac{KI}{2.97} \text{ soit pratiquement } CO = \frac{KI}{3}$$

D'après les expériences de l'auteur, l'erreur maxima est à peine de 10 p. 100 ; malgré cette erreur le procédé aura quelques applications, grâce à sa simplicité, sa rapidité et les minimes quantités de gaz à employer (1 litre environ, 2 à 3 litres au maximum).

Remarques. — Il est nécessaire de faire marcher l'appareil à blanc plusieurs heures, à cause des traces de matières organiques qui peuvent être entraînées dans l'acide iodique au moment du montage de l'appareil, et qui donnent de l'iode libre par leur oxydation.

Cette méthode permet de doser l'oxyde de carbone dans l'air dans des proportions variant de 1/1000e à 1/50000e. Elle pourra être complétée par la recherche de ce gaz par le procédé de M. Grehant, en utilisant la réaction spéciale de l'oxyde de carbone sur l'hémoglobine,

X. R.

Dosage de l'oxyde de carbone dilué dans de grandes quantités d'air. — M. A. GAUTIER (*Comptes rendus*, 14 mars 1898, p. 793). — La méthode de dosage de l'oxyde de carbone, pour laquelle M. A. Gautier revendique la priorité, utilise l'oxydation de ce gaz par l'anhydride iodique, comme celle de M. Nicloux, mais en diffère par un détail. L'auteur a constaté que cette réaction d'oxydation avait lieu même en milieu très dilué; qu'elle était totale et facile à 60 degrés et que la plupart des hydrocarbures n'agissaient pas à cette température. Au début, il recueillait l'iode libre sur un rouleau de toile de cuivre réduit dans certaines conditions, pesé et placé dans l'une des branches du tube en U dont l'autre contenait l'anhydride iodique. Plus tard, il dosait l'acide carbonique formé et recueilli par la méthode délicate, mais précise, de M. Muntz. Quelle que soit la manière de terminer le dosage, la vraie difficulté, outre la question de dilution extrême, tient à deux causes : 1° quelques gaz hydrocarburés s'oxydent au contact de l'anhydride iodique, surtout à 150 degrés; tel l'acétylène, qui commence à réduire l'acide iodique vers 50 à 60 degrés, quoique plus difficilement que l'oxyde de carbone; 2° Certains gaz, comme l'éthylène, ne s'oxydent que difficilement à ces températures, mais empêchent l'oxydation de l'oxyde de carbone, même quand ils n'y sont mélangés qu'en faible proportion. Il n'est donc pas suffisant de laver l'air avant son passage sur l'acide iodique à travers des lessives alcalines, pour arrêter l'hydrogène sulfuré ou l'acide sulfureux. M. Gautier ajoute que la réduction des iodates par l'acide nitreux, en présence de SO^4H^2 étendu, est une réaction délicate, ne se produisant pas instantanément à froid et qui est même infidèle avec certaines dilutions et proportions d'acide nitreux.

X. R.

Recherche de très petites quantités d'oxyde de carbone dans l'air au moyen du chlorure de palladium. — MM. POTAIN et DROUIN (*Comptes rendus* du 28 mars 1898, p. 938). — La présence de traces d'oxyde de carbone dans l'air peut être constatée à l'aide du chlorure de palladium. Il suffit de faire passer l'air à travers une solution étendue de ce sel à la température ordinaire; le chlorure est décomposé; l'oxyde de carbone se transforme en CO^2 et il se dépose du palladium sous forme d'une couche noirâtre sur les parois du tube.

Les auteurs se servent d'un appareil fort simple, qui consiste en un long tube effilé à son extrémité et plongeant, par cette extrémité, au fond d'un autre tube de calibre peu différent, fermé à sa partie inférieure. L'espace compris entre les deux tubes est hermétiquement fermé en haut par une bague de caoutchouc. Le tube extérieur possède une tubulure latérale pour établir l'aspiration. Avant de clore l'appareil, on y introduit 10 cc.

d'une solution de chlorure de palladium au 1/1000e, acidifiée par deux gouttes d'HCl.

On aspire par la tubulure du tube extérieur, de manière à faire passer dans le chlorure de palladium l'air que l'on veut examiner. S'il y a de l'oxyde de carbone, il se forme une couche noirâtre sur les parois du tube, et la solution, primitivement d'un jaune très accentué, se décolore progressivement. Cette décoloration permet d'évaluer la quantité d'oxyde de carbone. Il suffit, pour cela, de comparer au colorimètre la solution primitive et la solution partiellement décolorée, ce qui donne la mesure de la quantité de chlorure de palladium décomposée.

Mais la réaction n'est pas complète ; une partie seulement de l'oxyde de carbone réagit, et c'est seulement d'une façon empirique que l'on peut déterminer la quantité d'oxyde de carbone que représente une certaine quantité de chlorure disparue, c'est-à-dire le coefficient de l'appareil.

L'élévation de température du liquide ne paraît pas présenter d'avantages.

Par cette méthode, on distingue très aisément et avec assez de précision la présence de 1 cc. d'oxyde de carbone dans 10 litres d'air, c'est-à-dire à la dilution de 1/1000e.

Les auteurs ont constaté que l'oxyde de carbone, mélangé à l'air en très petite quantité, se transforme lentement, à la température ordinaire, en CO^2. Cette transformation est retardée et limitée par la présence même de CO^2. Elle explique sans doute comment, malgré les quantités considérables d'oxyde de carbone produites incessamment dans une grande ville comme Paris, on n'en trouve cependant pas de traces notables dans l'air, si ce n'est au voisinage même des sources de production.

X. R.

Titrage du glycérophosphate de chaux — M ASTRUC (*Bulletin de pharmacie du Sud-Est* de février de 1898). — La plupart des procédés proposés pour le titrage du glycérophosphate de chaux indiquent simplement l'acide phosphorique total contenu dans ce sel ; la méthode imaginée par M. Astruc permet d'évaluer l'acide phosphorique du glycérophosphate et celui des phosphates solubles. Elle repose sur ce principe fondamental que M. Astruc a mis en lumière, de concert avec M. Imbert, à savoir que l'acide glycérophosphorique est monobasique à l'héliantine et bibasique à la phénolphtaléine.

M. Astruc prend 3 gr. du sel à analyser, qu'il dissout dans l'eau distillée, et il complète 100 cc. ; il place 10 cc. de cette solution dans un vase à précipiter, et il ajoute 1 ou 2 gouttes de solution alcoolique de phénolphtaléine ; si le liquide prend une teinte rose, il neutralise avec une solution acide ; M. Astruc conserve une teinte légèrement rosée. Il verse quelques gouttes

d'une solution aqueuse d'héliantine A; puis il verse goutte à goutte une solution titrée de SO^4H^2 (7 gr. de SO^4H^2 par litre) jusqu'à virage au rose. Il suffit de multiplier par 10 le nombre de cc. de liqueur acide employés, pour avoir le pourcentage de glycérophosphate pur et anhydre dans le sel analysé.

Le résultat obtenu peut être vérifié par une opération inverse consistant à verser, dans le liquide devenu neutre à l'héliantine après addition de liqueur sulfurique, une solution de soude à 5 gr. 71 par litre, jusqu'à apparition d'une légère teinte rosée; on doit employer le nombre de cc. de liqueur alcaline égal au nombre de cc. de liqueur acide.

M. Astruc a observé que, si l'on ajoute à un glycérophosphate neutre à l'héliantine la quantité de soude nécessaire pour amener la neutralité à la phénolphtaléine, cette quantité ne varie pas dans le cas où l'on ajoute du chlorure de calcium au glycérophosphate; lorsqu'on opère sur un phosphate monométallique (qui est neutre à l'héliantine), il n'en est pas de même, attendu qu'il faut, en présence du chlorure de calcium, 2 molécules d'acide pour 1 d'acide phosphorique, ce qui tient à la formation de phosphate tribasique.

Se basant sur ces faits, M. Astruc opère de la manière suivante : il dissout un poids déterminé du glycérophosphate à essayer, et il ajoute de l'acide jusqu'à réaction neutre à l'héliantine, puis il cherche la quantité d'acide nécessaire pour la neutralisation à la phtaléine.

Le phosphate monométallique et le glycérophosphate monométallique exigent, dans ces conditions, la même quantité d'alcali.

M. Astruc recommence l'opération, avec le même poids du glycérophosphate à essayer, mais après avoir ajouté à la solution du chlorure de calcium. Par addition d'un excès de soude, il amène une alcalinité franche à la phtaléine; puis, avec la solution sulfurique titrée, il revient à la neutralisation à ce réactif; de la quantité d'acide employée, il déduit la quantité de soude libre, et, par différence, celle qui était nécessaire aux deux réactions.

Si, dans ces deux opérations successives, la quantité de soude est la même, c'est que le glycérophosphate ne contient pas de phosphate. Dans le cas contraire, l'excès d'alcali permet de calculer la quantité de phosphate, en se basant sur ce qu'une molécule de soude employée en plus correspond exactement à une molécule d'acide phosphorique.

Dosage des glycérophosphates. — MM. ADRIAN et TRILLAT. (*Journ. de pharm. et de chim.* 15 fév. 1898, p. 163 et 1er mars, p. 225). — Après avoir signalé les réactions des indicateurs, notamment celles de l'héliantine, vis-à-vis des phosphoglycérates,

les auteurs donnent les résultats qu'ils ont obtenus en cherchant à doser ces sels.

En ajoutant SO^4H^2 titré à une solution aqueuse et froide d'un phosphoglycérate neutre alcalino-terreux, on remarque qu'en présence d'héliantine, le virage apparait dès qu'il y a une demie molécule d'acide pour une molécule de sel neutre. L'acide transforme donc le sel neutre en sel acide, sans que ce dernier soit décomposé par SO^4H^2. Cette réaction peut donc être utilisée pour le dosage des phosphoglycérates neutres, lorsqu'ils ne renferment ni phosphoglycérates acides, ni phosphates, ce qu'il est aisé de connaître.

On dissout 1^{gr} environ du produit à analyser dans 100 cc. d'eau froide et on titre avec SO^4H^2 normal, en présence d'héliantine, jusqu'à apparition du virage acide.

Si *n* représente le nombre de cc. employés, M le poids moléculaire du sel, P son poids effectif ; la richesse du produit p. 100 sera donnée par l'équation suivante.

$$\frac{n}{1.000} \times M \times \frac{100}{P} = \frac{n\ M}{P\ 10}$$

Dosage de l'acide phosphorique en présence d'un phosphoglycérate et de la glycérine. — L'acide phosphorique exige une molécule de potasse pour la neutralité à l'héliantine et une nouvelle molécule est nécessaire pour la neutralité à la phtaléine. C'est ainsi qu'en mélangeant 10 cc. d'une solution d'acide phosphorique à 0 molécules 603 p. litre, à 10 cc. d'une solution de phosphoglycérate de chaux neutre et quelques gouttes de glycérine il faut :

en présence d'héliantine	6 cc. 9	6 cc. 9
— de phtaléine	13 cc. 9	13 cc. 8

de potasse à 0 molécule 8677 par litre.

Dosage de l'acide phosphorique en présence de glycérine, de phosphoglycérate neutre et de phosphoglycérate acide. — Après avoir préparé une solution de phosphoglycérate acide de chaux, dont 10 cc. exigeaient 0 cc. 5 de potasse pour virage à l'héliantine, et 2 cc. 2 pour virage à la phtaléine, on a mélangé :

10 cc. de cette solution, 10 cc. de la solution titrée d'acide phosphorique et 10 cc. de la solution de glycérophosphate acide et quelques gouttes de glycérine.

Ce mélange a exigé, à l'héliantine	7 cc. 3
— à la phtaléine	16 cc. 1

Or, l'acidité du mélange se répartit de la façon suivante :

	Héliantine —	Phtaléine —
glycérophosphate acide	0 cc. 5	2 cc. 2
acide phosphorique	6 cc. 9	13 cc. 9
Total	7 cc. 4	16 cc. 1

On voit donc qu'il est possible de doser l'acide phosphorique, en présence de la glycérine, d'un phosphoglycérate neutre ou

acide, en opérant en solution diluée. Réciproquement, on peut doser un glycérophosphate acide en présence d'acide phosphorique libre, par la différence entre l'acidité à la phtaléine et le double de l'acidité à l'héliantine.

X. R.

Nouvelle réaction spécifique de l'acide citrique. Recherche de cet acide dans les sucs végétaux, le vin, le lait, etc. — M. DENIGÈS, (*Bull. Soc. de pharm. de Bordeaux*, février 1898, p. 33). — L'auteur a indiqué (1) récemment que les produits d'oxydation de l'acide citrique, par les oxydants manganiques en milieu acide, donnent une combinaison insoluble en présence du sulfate de mercure. Cette réaction très sensible est spécifique de l'acide citrique, qui est si difficile à caractériser par les réactions suivantes ordinairement employées :

1° *Réactions par insolubilisation de l'acide à l'état de citrate de calcium.* — Par un excès d'eau de chaux ou par le chlorure de calcium en milieu ammoniacal.

2° *Réactions par transformation de l'acide en produits cétoniques.* — Soit par les oxydants manganiques, et caractérisation de ces composés à l'état de dérivé bromé blanc ou par transformation en iodoforme; soit par l'hypobromite de sodium, qui, en solution acétique, donne une fine émulsion de gouttelettes de bromoforme; soit encore par le procédé de A. Berg et Gerber. Dans ce dernier procédé, l'acide citrique, amené sous forme de sel ammoniacal très concentré, est chauffé vers 50 degrés avec 5 à 6 fois son poids de SO^4H^2 à 66 degrés Baumé, pour le transformer en acide acétone-dicarbonique. Le mélange refroidi est étendu de 5 fois son volume d'eau et agité avec de l'éther. La solution éthérée est divisée en deux parties, qu'on évapore dans deux capsules ; le premier résidu est additionné d'une solution très étendue de perchlorure de fer, qui donne une coloration violet rougeâtre avec l'acide acétone-dicarbonique. Le second résidu est traité par une solution étendue de nitroprussiate de soude et une goutte de soude concentrée, qui produit une teinte rouge orange

3° *Réaction colorée empirique.* — Sarandinaki a obtenu une coloration bleue ou verte intense en chauffant pendant 6 heures, à 110-120 degrés, dans un petit tube scellé, un mélange d'acide citrique et de dix fois son poids d'ammoniaque, puis abandonnant à l'air après refroidissement le liquide placé dans une capsule.

M. Denigès, après avoir indiqué ces procédés, développe sa nouvelle méthode, en indiquant le mode opératoire à suivre dans quelques cas intéressants.

1° *Recherche de l'acide citrique dans une solution aqueuse de cet*

(1) Procès-verbaux des séances de la Soc. des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux, 1er juillet 1897.

acide ou d'un citrate. — On met dans un tube 5 cc. de la solution citrique et 1 cc. de sulfate de mercure obtenu en prenant :

Oxyde de mercure.	5	gr.
SO^4H^2 concentré. .	20	cc.
Eau distillée. . . .	100	cc.

On porte à l'ébullition et on ajoute 5 à 6 gouttes de permanganate à 2 p. 100 ; l'acide citrique est décelé par la formation d'un trouble, puis d'un précipité blanc. Pour la recherche de cet acide dans les jus de citron ou d'orange, on opère d'une façon identique sur quelques gouttes de ces jus additionnés de quatre à cinq cc. d'eau.

2° *Recherche de petites quantités d'acide citrique en présence de grandes quantités d'acide tartrique.* — Si, par exemple, on veut rechercher l'acide citrique dans un échantillon d'acide tartrique, on pèse 1 gr. de l'acide à essayer, que l'on dissout dans 50 cc. d'eau chaude. On mesure 5 cc. de cette solution refroidie dans un tube à essai et on ajoute rapidement 1 cc. de permanganate à 2 p. 100 ; on chauffe légèrement pour faciliter la décoloration. On ajoute 1 cc. de sulfate de mercure et, l'on porte à l'ébullition. On obtient ainsi un trouble blanc très net avec 0,5 p. 100 d'acide citrique.

3° *Recherche de l'acide citrique dans le vin.* — La méthode suivante permet de déceler rapidement les moindres traces de cet acide. On additionne 10 cc. de vin de 1 gr. environ de bioxyde de plomb, on agite et on ajoute 2 cc. de sulfate de mercure, on agite de nouveau et on filtre. 5 à 6 cc. de filtrat sont portés à l'ébullition et additionnés de une goutte de permanganate à 2 p. 100 ; après décoloration, on ajoute une autre goutte de caméléon et ainsi de suite jusqu'à 10 gouttes.

Les vins normaux donnent ainsi un louche très faible, et encore pas toujours immédiat, dû aux traces d'acide citrique que renferment tous les vins. A la dose de 0 gr. 10 par litre, le trouble est nettement accusé et il est accompagné d'un précipité floconneux à partir de 0 gr. 40 p. litre.

4° *Recherche de l'acide citrique dans le lait.* — La méthode suivie par Soxhlet, Henckel et Scheiber, pour déceler l'acide citrique dans le lait, est longue et pénible ; elle ne se prête pas à sa recherche dans les laits dont on ne dispose que de petites quantités ; son dosage n'est d'ailleurs qu'approximatif. Plus tard, Vaudin a indiqué que la dose d'acide citrique était de 1 gr. à 1 gr. 50 par litre dans le lait de vache et de 0 gr. 60 à 0 gr. 80 dans le lait de jument ; il a également prouvé que, se trouvant à l'état de sel alcalin, il contribue à maintenir en dissolution le phosphate de chaux du serum lacté. La méthode de M. Vaudin nécessite également l'emploi de grandes quantités de lait et le mode opératoire en est compliqué.

M. Denigès recherche l'acide citrique dans le lait de la façon suivante : on met dans un tube 10 cc. de lait, 2 cc. d'une solution de

métaphosphate de soude à 5 p. 100 et 3 cc. de sulfate de mercure; on agite et on filtre. On porte à l'ébullition 5 à 6 cc. du filtrat et on ajoute, en agitant, du permanganate à 2 p. 100. Avec le lait de vache, on obtient avec 4 à 5 gouttes, un trouble blanc très marqué; avec 8 à 10 gouttes, il se forme un précipité blanc floconneux accompagné de coloration jaunâtre lorsqu'il y a un léger excès de permanganate, cette coloration disparaît par addition de quelques gouttes d'eau oxygénée.

Dans tous ces essais, l'auteur s'est assuré que les substances qui accompagnent généralement l'acide citrique, les acides acétique, tartrique, malique, succinique, lactique, etc., la glycérine, les gommes, le glucose, le saccharose, le lactose, ne donnent pas la réaction décrite précédemment. Un excès de chlorures, bromures et iodures ou des acides binaires correspondants gène la réaction; il faut donc s'en débarrasser par agitation avec du sulfate d'argent.

Dans le cas où l'acide citrique est accompagné d'acides actifs sur le sulfate de mercure, comme l'acide oxalique, ou bien l'on force la dose de ce réactif et l'on filtre après ébullition avant d'ajouter le caméléon, ou bien l'on oxyde le mélange à chaud en présence d'acide acétique par un léger excès de caméléon qu'on réduit par quelques gouttes d'eau oxygénée ou d'acide tartrique.

L'auteur étudie la combinaison mercurielle formée et donnera dans un prochain travail les applications de cette méthode au dosage de l'acide citrique.

X. R.

Détermination du mouillage du lait par l'indice de réfraction du petit lait. — MM. VILLIERS et BERTAULT (*Bulletin de la Soc. chim.*, 5 avril 1898, p. 305). — La détermination du mouillage dans le lait, basée sur la teneur du lait en matières solides, lactose, etc., ne donne pas une certitude absolue, surtout quand il s'agit du lait provenant d'une vache unique ou même d'un mélange obtenu avec la traite de plusieurs vaches. Il y a, en effet, des variations naturelles assez considérables entre ces divers éléments.

Les auteurs ont constaté, en examinant trente-huit échantillons d'origine authentique, que l'examen du pouvoir réfringent du petit lait présentait une constance remarquable, même quand il s'agissait de laits ayant une composition chimique très notablement différente.

Pour préparer le petit lait, on ajoute au lait un demi volume d'acide acétique dilué au 1/100e et l'on porte le mélange un instant à l'ébullition sous un réfrigérant ascendant. On filtre après refroidissement et l'on examine le petit lait à l'oléoréfractomètre de MM. Ferd. Jean et Amagat, la cuve extérieure étant remplie d'eau.

Du résultat obtenu, on retranche le tiers de la différence entre

le nombre de divisions donné par l'acide acétique étendu et par l'eau pure ; on retranche, en outre, le nombre correspondant à l'eau pure ; on ajoute enfin à la dernière différence la moitié du nombre obtenu.

Si, par exemple, on a observé 41 divisions avec un petit lait préparé comme ci-dessus, 15 divisions avec l'acide acétique étendu et 11 divisions 5 avec l'eau, le résultat correspondant aux substances dissoutes dans le petit lait non dilué sera égale à

$$41 - \frac{15 - 11,5}{3} - 11,5 = 28,3 \text{ et } 28,3 + \frac{28,3}{2} = 42,4$$

Ce dernier chiffre 42,4 exprime le résultat cherché.

La déviation du petit lait, observée à l'oléoréfractomètre, a varié, pour les laits naturels examinés par les auteurs, de 39,5 à 42,4 ; la généralité des laits donnent de 40 à 41 divisions.

Or, la composition chimique de ces laits présentait de grandes variations ; c'est ainsi que l'extrait total variait de 110 à 180 gr. par litre, l'extrait du petit lait de 61 gr. 20 à 73 gr. 50 par litre, le lactose de 45 à 58 gr. 5 par litre.

Le lait colostral a donné un pouvoir réfringent s'abaissant jusqu'à 38 divisions 5, mais ce lait est d'ailleurs facilement reconnaissable par la présence de l'albumine dans le petit lait préparé à froid.

Les auteurs pensent donc qu'on peut conclure au mouillage du lait quand le pouvoir réfringent du petit lait s'abaisse au-dessous de 39,5. Cette détermination peut, dans tous les cas, permettre de conclure lorsque les résultats analytiques laissent des doutes.

C'est ainsi que deux laits non mouillés ont donné les résultats suivants :

	Extrait par litre	Lactose	Déviation du petit lait
	—	—	—
N° 1	131,20	58,50	41
N° 2	110,20	45,00	39,5

Un mélange de 15 volumes d'eau et de 85 volumes du lait n° 1 donneraient à l'analyse une teneur en extrait et en lactose plus élevée que celle du n° 2, qui n'est cependant pas mouillé. Mais ce mouillage abaisserait la déviation à 35 divisions de l'oléoréfractomètre, ce qui rendrait la fraude de suite apparente.

X. R.

Remarque sur le dosage du glucose dans certaines urines diabétiques. — M. MARTZ (*Union pharmaceutique*, mars 1898, p. 97). — L'auteur examine les diverses réductions de la liqueur de Fehling que l'on observe dans le dosage du glucose de certaines urines diabétiques, soit que la réduction se fasse toute d'un coup avec formation d'oxydule jaune et d'une liqueur surnageante de même teinte, soit que la liqueur surnageante

prenne une teinte verte qu'on ne peut modifier par de nouvelles additions de liqueur sucrée. Bien que l'on puisse attribuer ces réductions à des matières autres que le glucose, l'auteur s'est assuré que ces urines contiennent de 1 à 5 gr. de glucose fermentescible par litre et fournissent, avec la phénylhydrazine, une osazone ayant le même point de fusion que celle du glucose ordinaire. On peut recourir, dans ces cas douteux, à la méthode d'Ost, qu'il a appliquée au dosage du glucose dans le sang, et opérer de la façon suivante : on fait bouillir 5 cc. de l'urine contenant moins de 5 gr de glucose par litre, pendant 10 minutes avec 50 cc. de liqueur d'Ost ; on filtre sur un filtre mouillé ; on lave le précipité rapidement à l'eau bouillante et on dissout l'oxydule de cuivre dans une solution sulfurique d'alun de fer et de potasse. On titre ensuite par le permanganate le sulfate ferreux provenant de la réduction du sulfate ferrique. On en déduit, en cuivre métallique, la quantité de sel de cuivre réduit et on calcule le glucose correspondant. X. R.

Dosage du carbone urinaire. — M. CHAPELLE. (*Bull. de Pharm. de Lyon*, février 1898). — L'auteur emploie le procédé à l'acide chromique de M. Barnes, qui consiste à transformer le carbone en acide carbonique et à titrer l'excès d'acide chromique. Les solutions suivantes sont nécessaires :

1° *Solution d'acide chromique.* — On dissout dans l'eau distillée 6 gr. 20 de bichromate de potasse et on ajoute 50 cc. de SO^4H^2, on complète à 1 litre.

2° *Solution de sulfate ferreux.* — On dissout 18 gr. de sulfate ferreux dans 200 cc. d'eau additionnée de 100 cc. de SO^4H^2 ; lorsque le liquide est froid, on complète à 500 cc. Le mélange de 10 cc. de cette solution et de 10 cc. de solution chromique doit donner une liqueur contenant un léger excès de sel ferreux.

3° *Solution de permanganate de potasse* N/10. — 50 cc. de la solution à essayer, ou un volume moindre, ramené à 50 cc. par de l'eau distillée, sont versés dans une fiole de 400 cc et additionnés de 25 cc. de SO^4H^2. On ajoute ensuite 10 cc. de solution chromique ; on couvre la fiole d'un verre de montre et on la chauffe pendant une heure au bain-marie. Après refroidissement, on ajoute 10 cc. de sulfate ferreux ; on verse le tout dans un demi-litre d'eau distillée et l'on titre au permanganate. Un essai à blanc donne la quantité de permanganate nécessaire à la coloration du liquide, qui, pour cet essai, est de 1 cc. 5 ; on la retranche du nombre de cc. employés dans le dosage. Du volume de permanganate on déduit l'oxygène absorbé, et, par calcul, on a la quantité de carbone.

L'auteur conclut ce qui suit :

1° L'urine d'un adulte contient normalement 10 à 12 gr. de carbone par litre.

2° L'urine d'un enfant contient plus de carbone organique que celle de l'adulte.

3° Le carbone du déchet organique varie peu en 24 heures; il est un peu plus abondant pendant la digestion.

4° Ce carbone reste constant chez un même sujet; le régime restant le même, il ne varie pas d'un jour à l'autre.

5° Le carbone organique de l'urine augmente dans les albuminuries, les auto-intoxications, dans certaines affections du foie, dans certaines affections de l'estomac où il y a hypochlorydrie.

6° Dans le diabète sucré, le taux de carbone peut atteindre plus de 100 gr. par 24 heures.

L'auteur ne donne pas les chiffres du carbone des urines sucrées; il se propose de publier à ce sujet un travail tendant à rejeter l'usage du réactif de Fehling en urologie et de n'employer que le dosage du carbone pour suivre la marche du diabète sucré.

X. R.

Précipitation de l'urée par l'acide phosphotungstique. — M. CHASSEVANT. (*Bulletin de la Société Chimique* du 20 mars 1898). — Afin de séparer, dans l'urine, l'urée des autres produits azotés cristallisables qu'elle contient (créatine, créatinine, acide urique, etc.), on se sert de la méthode décrite par Pfluger et Bleibtreu, qui consiste à traiter l'urine par une solution chlorhydrique d'acide phosphotungstique (100 cc. d'HCl (D=+) 1.124, ajoutés à 900 cc. d'une solution d'acide phosphotungstique au dixième). Cette solution précipite les corps azotés autres que l'urée; celle-ci reste en solution, ainsi que les sels ammoniacaux.

Ce mode de séparation de l'urée et des substances azotées de l'urine n'est possible, d'après les expériences de M. Chassevant, que si l'urine ne renferme pas plus de 2 p. 100 d'urée; si la quantité d'urée dépasse 2 p. 100, elle est en partie précipitée, et le précipité formé se redissout si l'on dilue l'urine avec de l'eau distillée. Même dans les solutions à 2 p. 100, il se produit un trouble. Le précipité qui se forme est un phosphotungstate d'urée. L'acide phosphotungstique ne précipite que la quantité d'urée qui dépasse 2 p. 100, car, si l'on titre l'urée dans une urine qui en contient davantage et dans laquelle on a ajouté un excès de solution phosphotungstique, on constate qu'elle contient 2 p. 100 d'urée.

Le fait signalé par M. Chassevant a une certaine importance, dans les cas où l'on veut déterminer le rapport existant entre l'azote des substances azotées et l'azote uréique; dans ce cas, si la quantité d'urée dépasse 2 p. 100, il faut avoir soin de diluer l'urine.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Emploi du peroxyde de sodium en analyse quantitative. — M. C. GLASER (*Journ. of Amer. Chem. Soc.*, 1898, p. 130). — L'auteur passe rapidement en revue les divers auteurs qui ont proposé l'emploi de ce réactif.

W. Hempel et J. Clark, les premiers, essayèrent le peroxyde de sodium. Hempel pour l'oxydation du chrôme, du manganèse, du tungstène et de l'étain (1892). Il le recommande aussi pour l'attaque de la blende et de la galène.

J. Clark (1893) l'utilise pour le dosage du soufre, de l'arsenic et du chrôme, et aussi pour la séparation du manganèse d'avec le zinc, le nickel et le cobalt. Spuller et L. Kalman l'emploient dans l'analyse des ferrochrôme, aciers chrômés, fers chrômés et sulfures. En 1894, MM. Hochnel et C. Glaser l'ont recommandé pour le dosage du soufre dans les pyrites. M. C. Schuyler propose de doser le mercure dans les sels mercuriques par réduction à l'aide de ce réactif.

En 1897, S. W. Parr (1) l'emploie comme réactif du troisième groupe en analyse qualitative, et, dernièrement, il l'utilisait dans la séparation du fer et de l'alumine, dans les phosphates et dans les autres minéraux. P. T.

Dosage de l'acide sulfurique libre dans les superphosphates. — M. D. CRISPO (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1898, p. 71). Le procédé de dosage de SO^4H^2 libre dans les superphosphates employé jusqu'ici, qui repose sur l'extraction de l'acide au moyen de l'alcool et précipitation par le chlorure de baryum, présente des causes d'erreur, notamment celle qui résulte de la dissolution partielle du sulfate de chaux et de l'acide phosphorique libre. M. Crispo modifie ainsi la méthode : Le superphosphate est épuisé par l'alcool concentré ; l'alcool est évaporé et le résidu repris à nouveau par l'alcool concentré. Après une nouvelle évaporation du liquide, le résidu est dissous dans HCl et porté à l'ébullition, puis on précipite à la façon habituelle par le chlorure de baryum. De cette manière, les résultats obtenus sont beaucoup plus exacts que dans l'ancien procédé.

C. F.

Recherche des halogènes dans les combinaisons organiques. — M. le D[r] P. N. RAIKOW (*Chem. zeit.*, 1898, p. 20). — Le réactif proposé par *Günzburg* pour la recherche de HCl libre dans le suc gastrique (solution alcoolique de vanilline et

(1) *Annales de chimie analytique*, 1897, p. 270.



de phloroglucine), est également utilisable pour la recherche des halogènes dans les combinaisons organiques. La présence de traces d'HCl produit dans ce réactif une coloration rouge intense ; les acides organiques sont absolument sans action.

Pour la recherche des halogènes, voici comment l'on procède :

Une petite portion de la substance est placée dans une capsule en porcelaine avec quelques cc. de la solution alcoolique de phloroglucine-vanilline, et l'on enflamme l'alcool. En présence de traces d'un halogène, le contenu de la capsule se colore en rouge intense. Tous les composés organiques halogénés donnent cette réaction, à l'exception des trois chloranilines, du benzol hexachloré et de la quinone tétrachlorée.

C. F

Dosage du tannin par le polarimètre. — MM. WOOD-SMITH et CECIL REVIS (*The analyst*, février 1898, p. 33). — La méthode consiste à observer le pouvoir rotatoire d'une solution de gélatine titrée, avant et après traitement avec des quantités connues de tannin, les liquides étant, dans les deux cas, clarifiés avec de l'albumine d'œufs à une température toujours constante ; l'acide gallotannique est déterminé par la différence entre les deux observations ; il est bien entendu que l'on suppose l'absence d'autres matières optiquement actives.

L'appareil polarimétrique qui a servi aux auteurs est celui de Schmidt et Haensch, qui est construit pour opérer avec la lumière blanche, condition qui permet une observation plus rapide et plus commode.

La gélatine qui a été employée comme donnant des facteurs constants pour une même température est la gélatine Coignet, extra fine. Sa composition étant constante, elle a, de plus, l'avantage de posséder toujours le même pouvoir spécifique de précipitation à l'égard de l'acide gallo-tannique.

La température la plus convenable pour opérer, d'après les expérimentateurs, est celle de 45 degrés.

Mode opératoire. — 1° 25 cc. d'une solution de gélatine à environ 9 p. 100, mesurés à la température de 45 degrés, sont versés dans une capsule que l'on place sur un bain-marie.

2° Lorsque la température s'est élevée à 60 degrés environ, on ajoute 1 cc. d'albumine d'œufs préparée avec des œufs frais, et on laisse la température s'élever au point maximum donné par le bain-marie, en agitant assez fréquemnent.

3° Le liquide est maintenu à 100 degrés pendant 10 minutes, toujours en agitant.

4° On laisse refroidir jusqu'à environ 50 degrés et, lorsque le liquide surnageant paraît parfaitement clair, on rechauffe à 100 degrés et l'on filtre Le précipité est lavé ensuite avec de l'eau bouillante et l'on amène le volume total à 50 cc. à 45 degrés.

Quelquefois, il arrive que le premier traitement avec l'albumine donne une solution légèrement opalescente ; dans ce cas, l'opération est répétée plusieurs fois comme précédemment, jusqu'à obtention d'un liquide parfaitement clair, mais le fait ci-dessus ne se produit pas si l'on a soin de prolonger le chauffage au bain-marie pendant le temps indiqué.

5° Il peut arriver également que le volume du liquide dans une opération soit supérieur à 50 cc. ; dans ce cas, il ne faut en aucune façon le réduire par évaporation, mais mesurer un premier volume de 50 cc., et amener le liquide restant, avec les eaux de lavages bouillantes, à 50 autres cc. Deux déterminations sont dans ce cas nécessaires, et il faut en faire la somme.

6° La détermination polarimétrique du liquide clair est faite à 45 degrés.

7° 25 cc. de la même solution de gélatine à 9 p. 100, mesurés à 45 degrés, sont placés dans une capsule et mélangés avec une quantité connue du tannin à analyser ou de l'extrait tannique. Dans tous les cas, l'acide gallotannique contenu ne doit pas dépasser 1 à 2 gr. dans l'échantillon.

8° On chauffe au bain-marie pendant 5 à 10 minutes ; on décante le liquide au bout de ce temps dans une seconde capsule ; on lave à l'eau bouillante le précipité de gélatino-tannin, qui reste fortement adhérent aux parois de la première, et les eaux de lavage sont transvasées dans la seconde.

9° On traite le liquide avec de l'albumine de la même manière que dans le cas de la gélatine seule, on filtre ; on amène à 50 cc. et l'on détermine la déviation polarimétrique à 45 degrés.

La différence observée entre les deux rotations donne la quantité d'acide gallotannique.

La table suivante donne les différences de rotation observées avec différents poids d'acide gallotannique et le facteur par lequel on doit multiplier la différence des degrés saccharimétriques, pour obtenir la quantité réelle d'acide gallotannique.

Poids d'acide gallotannique employé $= T$	Différence des deux rotations saccharimétriques $= R$	Facteur $= \frac{T}{R}$
—	—	—
0.900 grammes	13.5	0.0667
0.720 —	10.6	0.0679
0.600 —	8.9	0.0674
0.480 —	7.15	0.0671
1.000 —	14.9	0.0671

Le facteur moyen $\frac{T}{R}$, qui a été déterminé par de nombreuses expériences est 0.0673.

Il est important que les œufs employés à la préparation de l'albumine servant à clarifier le liquide soient parfaitement frais.

Pour obtenir une filtration rapide, il faut employer un filtre à plis, mais il est plus avantageux de se servir d'un entonnoir à filtration chaude.

Lorsque le tannin à analyser a été ajouté à la solution de gélatine, le liquide qui surnage doit avoir une opalescence blanchâtre très marquée, ce qui indique qu'il y a un excès suffisant de gélatine.

H. C.

Réactions de l'hydrate de chloral.— M. JAWOROWSKI (*Journal russe de pharmacie*, 33, p. 373). — Une solution de 0 gr. 12 de résorcine dans l'hydrate de chloral aqueux, superposée avec précaution sur une couche de SO^4H^2 étendu, donne un anneau brun au point de contact ; par agitation, toute la masse se teinte en brun.

En superposant une couche d'ammoniaque concentrée sur la solution de résorcine et l'hydrate de chloral, la couche alcaline se teinte en jaune rouge.

Une solution aqueuse d'hydrate de chloral donne, avec le réactif de Nessler, un précipité rouge brique passant rapidement au vert jaune sale.

En chauffant 2 cc. de solution d'hydrate de chloral (contenant 0 gr. 03 à 0.06 d'hydrate de chloral) avec 0 gr. 3 de rhodanate de potassium, jusqu'à l'ébullition, et en additionnant le tout de 3 à 5 gouttes de solution normale de potasse, on obtient une coloration brune s'éclaircissant plus ou moins par le dépôt d'un précipité brun foncé. Avec l'ammoniaque, on n'obtient qu'une coloration brune.

La même quantité d'hydrate de chloral, chauffée à l'ébullition avec 0 gr. 2 à 0 gr. 3 de thiosulfate de sodium, donne une solution teintée en rouge brique passant au brun rouge et s'éclaircissant par l'addition de quelques gouttes de solution de potasse.

Une solution de 0 gr. 06 à 0 gr. 12 de phloroglucine dans 3 à 4 cc. d'eau chaude, traitée par 16 gouttes de solution normale de potasse, donne, à chaud, une coloration rouge brun intense. Si l'on refroidit le liquide et qu'on l'agite avec de l'alcool amylique, après l'avoir acidifié par HCl, l'alcool prend une teinte variant du rouge brun au brun foncé.

Le chloroforme donne, dans les mêmes conditions, avec une solution alcoolique de phloroglucine, et après 2 à 4 heures, une teinte brune et sale.

F. S.

Dosage du menthol dans l'essence de menthe. — M. L. F. KEBLER (*The Analyst.*, n° 258, p. 239).— La méthode est

basée sur l'action de l'acide acétique anhydre sur le menthol. Les résultats peuvent être obtenus dans trois heures environ.

Dosage du menthol combiné.— 10 à 12 gr. d'essence, pesés exactement, sont traités au réfrigérant ascendant par 12 cc. de potasse normale en solution alcoolique ; la réaction est terminée au bout d'une heure. L'excès d'alcali est déterminé ensuite par une solution de SO^4H^2 normal avec la phénolphtaléine comme indicateur. Chaque cc. d'alcali correspond à 0 gr. 156 de menthol.

Dosage du menthol total. — 10 à 15 gr. d'essence sont mis à bouillir pendant une heure au réfrigérant ascendant avec un poids égal d'acide acétique anhydre et 2 gr. d'acétate de soude fondu. Après refroidissement, le mélange est lavé avec 150 cc. d'eau dans un entonnoir à robinet ; ce lavage est recommencé deux fois, et, après séparation de la couche aqueuse du dernier lavage, on ajoute 50 cc. d'eau et une goutte de phénolphtaléine, puis une solution aqueuse de potasse à 5 p. 100, en quantité strictement nécessaire pour donner une légère réaction alcaline. On ajoute encore 100 cc. d'eau, puis on agite le tout vigoureusement. Après repos, la couche aqueuse alcaline est décantée et remplacée par 150 cc. d'eau pure, et le lavage continué jusqu'à réaction neutre. On transvase ensuite l'éther acétique du menthol dans un ballon, on lave avec un peu d'alcool l'entonnoir à robinet, et on réunit l'alcool de lavage dans le ballon ; on ajoute 50 à 60 cc. de potasse normale alcoolique, on fait bouillir une heure au réfrigérant ascendant, on laisse refroidir, puis on titre l'excès d'alcali avec SO^4H^2 normal La différence entre le menthol trouvé dans ce dernier cas et celui trouvé dans la première détermination, donne la quantité de ce produit non combiné.

L'auteur a réuni dans le tableau suivant quelques résultats obtenus avec un menthol commercial et avec un certain nombre de spécimens d'essences de diverses provenances.

Désignation des échantillons.	Poids spécifique à 15°C.	Menthol p. 100 à l'état d'éther.	Menthol p. 100 non combiné.	Menthol p. 100 total.
Menthol commercial .	—	nul	99,66	99,66
Essence de Western. .	0,9112	3,72	29,02	32,48
— de Michigan .	0,9065	3,06	28,25	31,33
— — .	0,9147	4,51	29,92	34,43
— de New-York.	0,9143	8,07	44,83	52,90
— — .	0,9099	7,31	45,43	52,74
— de Michigan .	0,9099	10,00	40,87	50,87
— (inconnue). .	0,8937	8,30	14,94	23,24
— de Michigan .	0,9279	16,06	31,55	47,61
Mélange d'essence de Michigan et de New-York	0,9079	4,68	38,30	42,98

H. C.

Précipitation des albumoses dans les préparations de viande, au moyen du sulfate de zinc. — MM. K. BAUMANN et A. BOMER (*Zeits. f. Unters. v. Nahrungsm.* 1898, p. 106). — Les auteurs proposent de remplacer par le sulfate de zinc, le sulfate d'ammoniaque jusqu'alors employé pour la précipitation des albumoses, afin d'éviter l'emploi d'une substance azotée (quoique minérale) pour le dosage d'autres substances azotées. Des essais ont démontré que le sulfate de zinc est très approprié à ce rôle; que, ni les sels ammoniacaux, ni l'asparagine, la leucine, la tyrosine, la créatinine. quelle qu'en soit la quantité, ne sont entraînés dans le précipité des albumoses et que, d'autre part, après la précipitation et la filtration, on peut précipiter complètement dans la liqueur zincique les bases organiques de la viande et les peptones par l'acide phosphomolybdique. Enfin, d'autre part, l'ammoniaque et la créatinine sont séparées presque quantitativement de leurs solutions par le phosphomolybdate de soude. Voici, en résumé, le procédé conseillé par les auteurs pour la précipitation des albumoses, des peptones et éventuellement des bases de la viande, dans les préparations de viande :

La liqueur, débarrassée de l'albumine coagulable et insoluble, et d'une concentration telle que 50 cc. renferment à peu près 1 gr. de résidu sec, est additionnée de 1 cc. de SO^4H^2 dilué au quart et saturée de sulfate de zinc. On ajoute le sulfate de plus en plus finement pulvérisé, et en agitant fréquemment, jusqu'à saturation complète, ce qui se reconnaît à la recristallisation par évaporation. On filtre le précipité et on le lave avec de la solution saturée de sulfate de zinc, qui a été légèrement acidifié avant la saturation. Après lavage, on dose l'azote par le procédé de Kjelhdal.

Dans le filtrat, on précipite les peptones, les bases organiques de la viande et l'ammoniaque au moyen de l'acide phosphomolybdique. On prend 50 cc. de solution ordinaire de phosphomolybdate de soude, si la teneur en peptones et bases organiques est faible, et, dans le cas contraire, 100 cc. La précipitation se fait de la façon suivante : la solution de phosphomolybdate de soude est additionnée de la moitié de son volume de SO^4H^2 dilué de son volume d'eau, puis ajoutée peu à peu à la solution de peptones chauffée à 60-65 degrés. Après 24 heures de repos, on filtre sur un filtre en papier dont la teneur en azote est connue, ou sur un tampon d'amiante, en employant une trompe à eau ; on lave à SO^4H^2 dilué au tiers et on dose l'azote par le procédé de Kjelhdal.

On dose l'ammoniaque dans une partie aliquote de la solution aqueuse par distillation avec de la magnésie, et l'on soustrait le chiffre obtenu du chiffre trouvé dans le dosage précédent, ou mieux, on précipite par le molybdate de soude le résidu de la

distillation de l'ammoniaque. On a ainsi tous les éléments de calcul pour les albumoses, les peptones, les bases organiques de la viande précipitable par le phosphomolybdate de soude, et enfin pour l'ammoniaque préexistante. C. F.

Analyse des extraits de réglisse. — M. A. MELLOR (*Amer. Journ. of Pharm.*, 1898, p. 130). — Le procédé suivant est suivi par le commerce des Etats-Unis :

Humidité. — On évapore environ 2 gr. de l'extrait, au bain-marie, dans un creuset de platine ou de porcelaine. On divise ensuite, à l'aide d'une canif, le résidu, en petits morceaux et on dessèche jusqu'à poids constant.

Matières minérales. — On calcine le résidu précédent jusqu'à obtention de cendres blanches.

Matières insolubles. — On dissout 5 gr. de l'extrait dans 100 cc. d'eau distillée à l'ébullition, puis on décante, après 12 heures de repos, le liquide surnageant sur un filtre taré. On lave à l'eau froide. Le liquide filtré donne un autre dépôt après 12 autres heures de dépôt. Ce dernier est recueilli comme le précédent. La somme des deux résidus représente les matières insolubles.

Matières gommeuses. — On dissout 5 gr. à 100 degrés dans 50 cc. d'eau distillée. Quand la dissolution est complète, on ajoute 100 cc. d'alcool à 95° et on agite vigoureusement. On laisse reposer pendant une nuit, on filtre sur un filtre taré, on lave avec un mélange de 2 parties d'alcool à 95° et 1 partie d'eau, jusqu'à ce que le filtrat passe incolore. On dessèche le résidu et on pèse. On retranche de ce dernier chiffre la quantité correspondante aux matières insolubles, ce qui donne les matières gommeuses.

Glycyrrhizine. — Le filtrat alcoolique précédent est concentré à 30 cc. et passé dans un vase conique taré, à l'aide de 20 cc. d'eau. On ajoute 12 gouttes de SO^4H^2 diluées au préalable avec 5 cc. d'eau ; on agite ; la glycyrrhizine se précipite. On laisse reposer une nuit dans un endroit frais. On verse le liquide sur un filtre et on lave la glycyrrhizine avec de l'eau glacée, à trois reprises successives, par décantation. On ajoute une goutte d'eau ammoniacale concentrée pour neutraliser l'acide restant. Puis on dessèche jusqu'à poids constant.

Matières sucrées. — Le liquide décanté du précipité de glycyrrhizine est neutralisé par l'hydrate de baryum. On filtre le sulfate de baryum obtenu. Puis on dose dans le filtrat les matières sucrées par la liqueur de Fehling.

Substances extractives. — On additionne les résultats obtenus pour l'humidité, les matières minérales, les substances insolubles, les matières gommeuses, la glycyrrhizine et les matières sucrées et l'on retranche de 100. La différence représente les substances extractives. P. T.

Caractères des acides tanniques. — MM. J. KNOX et A. PRESCOTT (*Journ. of Amer. Chem. Soc.*, 1898, p. 48).

	Acide kolatannique —	Acide kolatannique provenant du kolatannate de caféine —	Acide quercitannique —	Acide gallotannique —
Acétate de fer....	Vert.	Vert.	Vert.	Bleu foncé.
Bichromate de potasse..........	Précipité brun foncé.	Précipité brun foncé.	Précipité brun	Précipité brun
Chlore..........	Précipité clair.	Précipité clair.		
Brome..........	Précipité jaune clair.	Précipité jaune clair.	Précipité jaune	Rien.
Chaux..........	Color. rose, puis rouge et formation de précipité	Color. rose, puis rouge et formation de précipité	Rouge, puis précipité.	Color. foncée à reflet bleu, puis précipité
Emétique........	Rien.	Rien.	Précipité blanc	Précipité blanc
Quinine.......... Cinchonine....... Caféine..........	Précipité blanc.	Précipité blanc.	Précipité blanc	Précipité blanc
Albumine........	Précipité.	Précipité.	Précipité.	Précipité.
Acétate de plomb.	Précipité blanc.	Précipité blanc.	Précipité blanc	Précipité blanc
Ferrocyanure de potassium ammoniacal........	Colorat. rouge foncé.	Colorat. rouge foncé.		Colorat. rouge foncé.
Solution de formaldéhyde contenant un peu d'HCl	Précipité rose, devenant rouge	Précipité rose, devenant rouge		

P. T.

Analyse des vinaigres de cidre. — M. A. W. SMITH (*Journ. of. Amer. Chem. Soc.*, 1898, p. 4). — L'auteur, dans cet article, s'occupe spécialement des falsifications du vinaigre de cidre de pommes. Il propose une méthode d'analyse s'appuyant surtout sur les caractères tirés des substances minérales contenues dans le vinaigre.

Mode opératoire. — Le dosage des matières solides se fait sur 5 à 10 gr., que l'on évapore, dans une capsule à fond plat, dans une étuve à eau, jusqu'à poids constant.

Pour l'acidité totale, on prélève 5 gr.; on dilue à 50 cc. et on titre avec une liqueur alcaline titrée, en employant la phénolphtaléine comme indicateur. Le résultat est calculé en acide acétique.

Les cendres sont dosées sur 10 gr., que l'on évapore et que l'on calcine dans un creuset à aussi basse température que possible.

Les cendres sont ensuite dissoutes et l'on essaie la coloration que donne la solution dans la flamme du gaz.

On recherche ensuite qualitativement les sulfates et les chlorures.

Pour doser l'alcalinité des cendres, ainsi que la proportion de phosphates, on évapore et on calcine 25 cc. de vinaigre.

Les cendres sont épuisées par l'eau chaude, et la solution aqueuse titrée par une solution d'acide titré, en employant comme indicateur le méthylorange.

Le résidu insoluble est traité par AzO^3H ; la solution est partiel-

lement neutralisée et l'acide phosphorique est précipité par la liqueur molybdique. Le phosphomolybdate obtenu est dissous dans l'ammoniaque, réduit par le zinc et SO^4H^2 et titré au permanganate.

Tous les échantillons colorés doivent être essayés au point de vue du colorant, qui dans les vinaigres d'imitation, est ordinairement le caramel.

Recherche du caramel. — On mélange 5 à 10 cc. de l'échantillon avec environ 25 cc. de paraldéhyde, et on ajoute de l'alcool jusqu'à obtention d'une liqueur homogène. Après un repos de 12 à 24 heures, le caramel se sépare sous forme de précipité épais de couleur brune foncée ; on le lave à l'alcool absolu. Ce précipité doit avoir le goût amer de caramel et réduire facilement la liqueur de Fehling.

L'auteur donne les résultats de l'analyse de divers vinaigres de cidre pur et de mélanges.

Pour le vinaigre de cidre pur, la proportion de cendres, leur alcalinité et la quantité de phosphates solubles qu'elles renferment sont presque constantes :

Les cendres varient de 3,10 à 4,40 par litre ; l'alcalinité varie de 28 cc. 4 à 55 cc. 2 (nombre de cc. de potasse normale nécessaires pour saturer les cendres de 1 litre de vinaigre) ; l'acide phosphorique contenu dans les cendres solubles varie de 156 milligr. à 227 milligr. par litre de vinaigre de cidre pur. P. T.

BIBLIOGRAPHIE

Les nouveautés chimiques pour 1898, par C. Poulenc, 1 vol de 246 pages avec 117 figures (J.-B. Baillère et Poulenc, éditeurs). Prix : 4 francs. — Les nouveautés chimiques en sont à leur troisième année de publication. Nos lecteurs savent que le but de M. Poulenc est de réunir les appareils et les dispositifs nouveaux que leurs auteurs ont fait connaître dans le courant de l'année. Il y a un véritable intérêt pour le praticien à suivre M. Poulenc dans cette revue des nouveautés où l'on peut puiser d'utiles renseignements. Le plan général est resté le même.

Dans le premier chapitre (applications générales de la chimie et de la physique) sont, entre autres décrits, le dilatamètre de M. Le Châtelier, le four à moufle de M. Damour et une série d'appareils à acétylène.

Dans le deuxième chapitre (appareils divers de laboratoire), figurent de nombreux types d'appareils à production de gaz pour laboratoires, des appareils à vide et à air comprimé, de petits appareils pour produire la force motrice dans les laboratoires, etc.

Le troisième chapitre est destiné à l'analyse appliquée aux corps solides, liquides et gazeux ; l'appareil appliqué à l'analyse spectrale de M. Berthelot, l'appareil Aglot, les appareils de Vignon, d'Arth, pour l'analyse des gaz, l'uréomètre de M. Moreigne, les viscomètres de MM. Grobert et Demichel et de M. Chercheffsky.

Le quatrième chapitre est consacré aux appareils d'électricité ; l'accumulateur de M. Tommasi y est décrit.

Enfin, dans un cinquième chapitre ont été rassemblés tous les appareils intéressant la bactériologie. X. R.

Les Engrais et les Amendements, par E. Roux, assistant de physique végétale au Muséum d'histoire naturelle, 1 vol. de 212 pages de l'Encyclopédie Léauté (Masson et Gauthier Villars, éditeurs). Prix : 2 fr.50. — La question des engrais est une de celles qui intéressent au plus haut point les chimistes, fréquemment appelés à analyser les engrais et les terres en vue de guider le cultivateur.

Pour établir le rôle et l'emploi des engrais, etc., l'auteur étudie d'abord la plante et le sol ; son ouvrage se trouve donc ainsi logiquement divisé en trois parties : la plante ; le sol ; les engrais.

Dans la première partie, il s'occupe de l'alimentation de la plante et de la manière dont elle assimile ses divers principes constitutifs.

Dans la seconde partie, il montre quelle est la composition du sol, puis il passe en revue les divers éléments de fertilité contenus dans les terres arables.

L'étude des engrais forme la troisième partie. Les engrais que l'on doit fournir au sol varient suivant la nature de la culture ; aussi est-il nécessaire de connaître d'abord la composition des récoltes, qui donne la mesure exacte des éléments fertilisants que celles-ci enlèvent au sol. C'est la connaissance de ces faits qui permet d'établir des formules théoriques de restitution au sol des éléments enlevés par la culture.

Mais à côté de ces formules théoriques d'engrais, basées sur l'analyse chimique des sols et des récoltes, l'auteur montre l'importance considérable qu'il faut attacher aux formules pratiques basées sur les résultats des champs d'expériences.

M. Roux passe ensuite en revue les divers engrais : le fumier et les engrais chimiques. Il donne, pour chacun de ces engrais, tous les renseignements utiles : leur nature, leur prix, leur emploi, etc.

Ce petit volume, par sa clarté et sa précision, intéressera vivement tous ceux qui s'occupent des engrais à un titre quelconque. X. R.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Le IIIe Congrès international de chimie appliquée à Vienne en 1898. — Le troisième Congrès international de Chimie appliquée aura lieu à Vienne du 28 juillet au 2 août 1898.

Il y aura douze sections :

Ie section : Chimie analytique générale (Méthodes analytiques générales, appareils et instruments.

IIe section : Chimie des denrées alimentaires, chimie médicale et pharmaceutique.

IIIe section : Chimie agricole.

IVe section : Sucrerie, amidonnerie, glucoserie.

Ve section : Chimie de la fermentation.

Sous-section *a)* Brasserie et malterie.

Sous-section *b)* Distillerie et fabrication de levure.

VIe section : Chimie des vins.

VIIe section : Industrie chimique des produits inorganiques, (acide sulfurique, carbonate de soude, chlorure de chaux, alcalis, engrais, chaux et ciment ; éclairage par le gaz et d'autres matières ; fabrication des verres, de la porcelaine et de l'argile).

VIIIe section : Métallurgie, mines, explosifs, etc.

IXe section : Industrie chimique des matières organiques (matières colorantes dérivées du goudron, teinture, impression sur étoffes, produits pharmaceutiques, chimie des matières grasses, des huiles et des matières lubrifiantes, industrie du papier et de la cellulose, tannerie et fabrication de la gélatine).

Xe section : Chimie des industries graphiques (Photochimie, imprimerie photographique et chimique, impression en couleurs, etc.).

XIe section : Questions d'enseignement. Questions d'intérêt professionnel des chimistes.

XIIe section : Électro-Chimie.

Le prix de la cotisation est de 10 florins.

Les langues admises au Congrès sont : l'allemand, le français et l'anglais.

S'adresser pour les souscriptions et les renseignements à M. Strohmer, secrétaire général du IIIe Congrès international de Chimie appliquée à Vienne, IV/2, Schönburgstrasse 6.

Les mémoires destinés à être communiqués au Congrès doivent être adressés à M. Strohmer *avant le 1er juin.*

Liste des brevets d'invention relatifs à la chimie, demandés en France du 10 novembre 1897 au 14 décembre 1897 (1).

272.288. — 18 novembre 1897. — **Spranger.** — Procédé et appareil pour la fabrication de solutions concentrées d'ozone.

272.306. — 18 novembre 1897. — **Boot.** — Appareil servant à la fabrication de l'acide nitrique.

272.384. — 20 novembre 1897. — **Société The Clayton aniline Co Ld.** — Préparation de produits d'oxydation de l'acide paranitoluène sulfonique.

272.613. — 29 novembre 1897. — **Vincent.** — Mode de préparation du cyanure de méthyle.

272.726. — 1er décembre 1897. — **Compagnie Parisienne des couleurs d'aniline.** — Procédé de fabrication de l'acide méta-oxybenzaldéhyde-orthosulfonique.

273.135. — 14 décembre 1897. — **Société Française des couleurs d'aniline, Ruch Co et Gassmann.** — Fabrication de sels diazoïques stables.

(1) Communication de MM. Marillier et Robelet, Office international pour l'obtention des brevets d'invention en France et à l'étranger, 42, boulevard Bonne-Nouvelle, Paris.

Le Gérant : C. CRINON.

Laval. — Imprimerie Parisienne L. BARNÉOUD et Cie, 8, rue Ricordaine.

TRAVAUX ORIGINAUX

Dosage de la matière grasse dans la crème, le beurre et les fromages.

Par M. R. Lézé

L'acide chlorhydrique pur et concentré, par la propriété qu'il possède de dissoudre la caséine du lait, lorsqu'on l'ajoute en quantité suffisante, constitue un des meilleurs réactifs indirects pour le dosage de la matière grasse dans le lait ou les produits qui en dérivent.

Pour le lait, de très nombreuses et très diverses expériences nous ont démontré que les résultats donnés par l'emploi de l'acide à chaud, avec neutralisation consécutive par l'ammoniaque, ne sont pas toujours tout à fait concordants pour des raisons restées inconnues.

Le procédé est à abandonner, si l'analyse doit être faite immédiatement, mais il subsiste comme un des meilleurs et des plus simples, dans le cas où l'on a du temps devant soi.

En ajoutant à du lait froid de l'acide chlorhydrique froid, par petites portions, agitant doucement, après chaque addition, et laissant les choses à elles-mêmes, après avoir versé 6 à 8 parties d'acide pour une de lait, le liquide s'éclaircit par la dissolution du précipité et, après quelques heures, il se sépare, à la partie supérieure, une émulsion crémeuse, qu'il suffit de chauffer quelques minutes au bain-marie, pour qu'elle se résolve en matière grasse isolée nettement, dont on n'a plus qu'à mesurer le volume dans un tube gradué. Les résultats sont satisfaisants.

Mais la supériorité de la méthode à l'acide chlorhydrique s'affirme nette lorsqu'il s'agit d'analyser les produits du lait.

Crème. — On ajoute peu à peu, à de la crème préalablement pesée, 5 à 6 fois son poids d'acide chlorhydrique pur et froid. L'opération se fait dans un ballon à col gradué, et ces ballons se trouvent chez les fabricants d'appareils de chimie ou peuvent être faits sur commande sans difficultés aucunes. L'appareil se compose d'un réservoir sphérique de 100 à 300 cc. de capacité, raccordé à un tube d'une capacité de 8 à 10 cc. et gradué en dixième de cc.; il est surmonté d'un petit entonnoir ou évasement pour l'introduction des matières.

On prend la tare du ballon, on verse environ 20 à 25 gr. de crème et on note le poids introduit. Le produit est d'une pesée difficile; il est préférable, au point de vue de la rapidité, de pren-

dre un poids quelconque, entre 20 à 25 gr, et de noter ce poids; on ajoute peu à peu l'acide froid; on agite doucement et, au bout de 20 à 30 minutes, la matière grasse isolée se sépare et monte à la surface. On ajoute assez d'acide pour qu'elle parvienne dans la graduation, et on chauffe au bain-marie. Le beurre fondu se sépare avec une grande netteté; on le mesure en volume, et ce volume à 40 degrés, multiplié par 0,90, donne le poids du beurre.

Cette analyse, si simple et d'un prix de revient insignifiant, a permis déjà l'établissement de laiteries industrielles achetant la crème au taux de la matière grasse.

Beurre. — Mais la méthode s'applique encore à l'analyse du beurre, analyse qui peut être rapidement terminée en adoptant la marche suivante :

On pèse dans une cornue tubulée un poids P de beurre (par exemple 50 gr.) et on fait passer dans le beurre fondu au bain-marie un courant d'un gaz *inerte* (on emploie avec succès le gaz d'éclairage desséché et débarrassé de son ammoniaque par un passage sur de la ponce sulfurique); l'eau du beurre est entraînée, on la recueille ou on l'arrête par les procédés usuels; on la pèse. Ce dosage de l'eau est, on le sait, difficile, long et incertain par le séjour à l'étuve.

Puis le beurre anhydre est repris par l'acide chlorhydrique; la cornue est lavée à l'acide, et les liquides sont réunis dans un des ballons sus décrits, mais à col gradué de capacité suffisante, par exemple 50 cc. La matière grasse anhydre est dosée en volume.

Fromage. — Rien de plus facile que d'adapter cette méthode au dosage de la matière grasse dans les variétés de fromages commerciaux, quelles qu'elles soient. On pèse le fromage, haché ou découpé, dans le ballon, on ajoute 4 ou 5 fois le poids d'HCl à froid; on laisse la dissolution s'opérer, ce qui se produit en 20 à 30 minutes; la matière grasse anhydre s'isole, et elle est évaluée en volume comme dans les opérations précédentes.

Ces analyses, d'une grande utilité pratique, peuvent, comme on le voit, être exécutées par le premier venu après quelques heures d'apprentissage; les seules précautions à observer sont d'opérer avec de l'acide pur, sans chlore ni fer, et surtout de ne pas chauffer dans l'espoir de hâter la dissolution de la caséine; il est préférable d'avoir un peu de patience, d'attendre que les réactions se fassent à froid et même de refroidir au bain d'eau, si l'échauffement semble trop rapide.

Les résultats sont presque aussi exacts que ceux du dosage par épuisement.

Action des noirs décolorants sur le vin

Par M. H. Astruc
Préparateur à la station œnologique de l'Aude.

La décoloration des vins rouges et rosés a été pratiquée depuis quelques temps pour préparer des vins blancs, dont la consommation a très notablement augmenté ces dernières années.

La décoloration des vins s'effectue au moyen de différentes substances, dont l'action peut être oxydante (eau oxygénée, peroxydes, manganates), réductrice (acide sulfureux et ses dérivés), précipitante (colles, caséines, etc...) ou absorbante (noirs décolorants). Cette dernière catégorie ayant été la plus fréquemment utilisée dès le début de la dernière campagne, c'est à son étude que nous nous sommes borné dans ce travail.

Beaucoup de charbons jouissent de propriétés absorbantes à l'égard des substances volatiles (odeurs, gaz) et à l'égard d'une foule de composés organiques et même minéraux (tannins, glycérines, matières colorantes, alcools, acides, sels organiques, etc.) Tous ne sont pas cependant utilisables dans le cas spécial des vins. Les noirs de fumée, qui peuvent doser 30 p. 100 de carbone et seulement 7 ou 8 p. 100 de substances minérales, sont à rejeter à cause des matières organiques, à odeur empyreumatique ou goudronneuse qu'ils retiennent presque toujours et qui communiquent aux vins leur odeur. Le charbon végétal lui-même, que beaucoup d'auteurs ont conseillé et conseillent encore, n'a fourni dans nos essais que des décolorations très faibles, malgré sa haute teneur en carbone (70 à 80 p. 100 et seulement 1 à 3 p. 100 de matières minérales). Ce serait certainement le décolorant le meilleur marché et le plus commode, s'il n'en fallait des doses élevées et s'il ne jouissait pas d'un pouvoir absorbant trop puissant pour les odeurs et les parfums du vin.

Le noir animal seul nous a fourni des résultats réellement pratiques ; il n'a pourtant rien de bien constant dans ses propriétés ni dans sa composition, comme l'avait déjà reconnu Payen. Cependant l'élément actif, le carbone très divisé, n'y entre que pour une proportion relativement faible, la grosse masse étant formée par des sels calcaires ou des matières insolubles.

L'application des noirs bruts, et même des noirs épurés, à la décoloration des vins, devait avoir des inconvénients faciles à prévoir. En effet, ces corps nuisent aux parfums et odeurs du vin, qu'ils absorbent si facilement ; ils agissent sur le tannin, la glycérine, les acides, les sels organiques, etc... Il était donc intéressant de déterminer dans quelles proportions les éléments principaux d'un vin pourraient être influencés par ce traitement.

Pour faire cette étude, nous avons pris 10 variétés de noirs, choisies surtout parmi celles qui avaient été utilisées pendant la campagne vinicole, et dont la composition sommaire est indiquée dans le tableau de la page 187.

Les numéros 1, 2, 3 et 4 sont des noirs bruts, ayant servi au début de la campagne; leur teneur en carbone varie de 10 à 20 p. 100 et leur richesse en cendres de 74 à 78 p. 100 ; ils contiennent relativement peu de sels solubles. Le nº 1, le plus pauvre en carbone, est le plus mauvais, puisqu'il contient encore de la matière organique, des acides libres et de la chaux sous forme soluble dans l'eau. Tous ont fourni un abondant dégagement d'acide carbonique par le traitement aux acides, et, ce qui est plus grave, un peu d'hydrogène sulfuré. Le nº 5 est un noir vendu comme végétal ; en vérité, c'est un charbon lavé, mélangé à du sang desséché pulvérisé ; son action décolorante, d'ailleurs très faible, se compose de l'action du noir et de la décoloration produite par le collage au sang. Les nº 6 et 8 sont des noirs lavés et vendus comme purs dans le commerce. Le nº 7 a été épuisé aux acides bouillants, au laboratoire même, pour servir de terme de comparaison. Les nºs 6 et 7 proviennent du lavage aux acides et à l'eau des nºs 3 et 4. Les nºs 6 et 8 sont vendus à l'état pâteux, afin de leur conserver, dit-on, un pouvoir décolorant intense. En fait, ces noirs sont dépourvus, ou à peu près, de toute substance calcaire ou soluble ; abstraction faite de toute humidité, ils contiennent simplement :

Nº 6 : 80 p. 100 de carbone et 20 p. 100 de silice et oxydes insolubles.

Nº 7 : 85 p. 100 de carbone et 15 p. 100 de silice et oxydes insolubles.

Nº 8 : 90 p. 100 de carbone et 10 p. 100 de silice et oxydes insolubles.

Ils sont donc très riches en carbone pur. Le nº 9 est aussi un noir préparé du commerce, se rapprochant assez des noirs de fumée, très pur et très employé dans les laboratoires, à cause de son grand pouvoir décolorant. On voit qu'il est le plus riche en carbone. Son origine est plutôt végétale. Le nº 10 est un noir végétal, constitué simplement par de la braise de boulanger ordinaire, réduite en poudre impalpable. La composition de ces charbons varie avec les essences incinérées, le sol, l'époque de la récolte, la partie du végétal employée, le degré de carbonisation, etc... On sait que la richesse en carbone pur de ces braises oscille entre 70 et 80 p. 100, le reste étant constitué par un peu d'humidité, une très faible proportion de matières minérales et quelques gaz occlus.

Ces différents charbons ont été mis en contact avec le vin, à raison de 1 kilogramme par hectolitre, pendant 3 jours, avec agitation fréquente, puis filtrés au papier. Cette dose de 1 kil. par hectolitre paraît un peu faible, en comparaison de celles qu'on emploie pour les noirs végétaux, et même pour les noirs animaux, quand on traite certains vins rebelles à la décoloration. Nous l'avons maintenue cependant, parce que nous l'avons reconnue suffisante pour l'un de nos échantillons et que cette circonstance nous permettait d'établir une équivalence entre les divers noirs. Les modifications analytiques apportées dans les vins par cette dose minime sont fort appréciables.

Le vin employé pour ces essais était un petit vin de plaine, provenant de vignes submergées, contenant beaucoup d'aramon, à la coloration moyenne (4° Violet-rouge ; intensité = $3^{mm},12$), et se rapprochant des vins qui ont été soumis cette année à la décoloration.

En examinant le tableau d'analyses des vins traités, qui se trouve placé à la page 190, on peut faire les observations suivantes.

AU POINT DE VUE CHIMIQUE :

1° Si nous considérons d'abord les nos 1, 2, 3 et 4, traités par des NOIRS BRUTS, nous constatons : une perte d'alcool égale au moins à 0°5, — une légère diminution d'acidité (il y a exception pour le n° 1, mais le noir employé avait lui-même une acidité à peu près correspondante au gain constaté), — une perte d'extrait de 2 à 3 grammes, — une perte très importante de crème de tartre, pouvant aller presque jusqu'à la totalité, — une augmentation très importante des cendres totales, dont le poids par litre a presque doublé ; c'est à la partie insoluble des cendres qu'est due cette augmentation, la partie soluble ayant, au contraire, diminuée notablement. Il y a aussi une perte de tannin et de glycérine variant des deux tiers à la moitié, — un gain considérable de chaux et d'acide phosphorique.

Etant donné ce que nous savons déjà de la composition des noirs correspondants, ces résultats peuvent s'expliquer assez facilement ; les acides et les sels acides du vin ont réagi sur les carbonates des noirs bruts, d'où une perte d'acidité et la précipitation presque complète du tartre à l'état de sel calcaire. Il y a eu en même temps dissolution d'une partie du phosphate de chaux, d'où la notable augmentation des cendres insolubles, de la chaux et de l'acide phosphorique. La partie soluble des cendres a été, au contraire, diminuée du carbonate de potasse correspondant au tartre précipité. Pour la glycérine, les matières astringentes et

l'alcool, on doit admettre qu'il y a eu absorption pure et simple de ces principes par le noir. La prédominance des pertes sur les gains, au cours de ces divers échanges entre les noirs et le vin, se traduit en résumé par une perte de 2 à 3 grammes d'extrait.

On peut remarquer que la perte en acidité, qui n'est que de 0,5 à 0,7, devrait être plus considérable. En effet, elle comprend la perte de tartre (3 gr. de tartre, soit 0,75 d'acidité en SO^4H^2), la perte de tannin, matières colorantes, acides volatils et enfin la faible alcalinité du noir.

Il est possible que l'acide phosphorique dissous à l'état de phosphate acide soit la cause de cette anomalie.

2° Considérons maintenant les 6 numéros suivants, traités par des NOIRS LAVÉS OU PURS. Nous constatons : une perte d'alcool, — une perte d'acidité, généralement un peu moindre, — une perte d'extrait, variant de 1 à 3 gr., — les cendres totales sont sensiblement égales à celles du témoin, avec une répartition à peu près égale entre les cendres solubles et insolubles. — La crème de tartre n'a pas été altérée ; la glycérine a diminué de 0,5 à 2,5 ; le tannin a diminué de 1 gr à 2 gr. 6. Les variations de la chaux et de l'acide phosphorique sont négligeables, sauf pour le n° 7, où la chaux paraît avoir été presque entièrement absorbée.

Les deux noirs les plus riches en carbone pur, les nos 7 et 9, se sont comportés très différemment. Le n° 9, plus riche en carbone, a absorbé plus de tannin. Les différences sont également sensibles entre les deux noirs en pâte nos 6 et 8, de richesse assez voisine, et, par conséquent, plus comparables.

D'une manière générale, on peut dire que les noirs purs ou lavés n'ont pas modifié la composition de la partie minérale du vin et qu'ils ont simplement absorbé autant de tannin que les noirs bruts, environ moitié moins de glycérine, souvent autant d'extrait, autant d'alcool et d'acidité (acidité volatile).

3° L'action du NOIR VÉGÉTAL N° 10 doit être considérée à part. Nous constatons une perte importante d'alcool et d'acidité (près d'un gramme), une faible diminution de l'extrait sec (0,80), une perte d'environ 1 gr. de crème de tartre, une augmentation sensible des cendres (0 gr. 60), une perte notable de glycérine et de tannin (environ 1 gramme).

Nous avons vu qu'il y avait, dans les charbons végétaux, une proportion notable de sels solubles. Cette partie est essentiellement formée de carbonates alcalins, qui saturent une partie de l'acidité, augmentent le poids des cendres et transforment peut-être une partie du tartre en tartrate neutre échappant au dosage. Les

Analyse des différents noirs décolorants

	N° 1	N° 2	N° 3	N° 4	N° 5	N° 6	N° 7	N° 8	N° 9	N° 10
Humidité	15 90	6 10	7 60	4 90	7 70	75 00	0	70 00	4 50	8 à 12
Cendres { Phosphate tribasique de chaux	53 60	63 66	61 87	66 38	4 18	0 35	tr.	tr.	tr.	
Cendres { Autres sels calcaires (1)	8 43 } 70 65	5 71 } 74 44	8 95 } 74 28	8 96 } 78 82	2 84 } 11 12	0 11 } 4 84	0 } 15 13	tr. } 3 00	tr. } 2 22	1 à 3
Cendres { Silice et oxydes insolubles (2)	7 62	4 07	3 50	3 48	3 90	1 38	15 13	3 00	2 22	
Cendres { Chlorure de sodium	1 87	0 18	0 19	0 12	0 60	tr.	0 03	0 02	0	
Cendres { Autres sels solubles	2 13 } 4 00	0 52 } 0 70	0 51 } 0 70	0 38 } 0 50	13 86 } 14 46	0 05 } 0 05	0 02 } 0 05	0 18 } 0 20	0 } 0 00	0 à 1
Carbone et matières organiques (3)	9 45	18 76	17 42	15 78	66 72	20 11	84 82	26 80	93 28	70 à 80 (7)
Total	100 00	100 00	100 00	100 00	100 00	100 00	100 00	100 00	100 00	
Acide sulfurique	0	tr.	0	tr.	0 20	0	0	tr.	0	»
Acide phosphorique	24 59	29 20	28 78	30 45	1 92	0 16	tr.	tr.	tr.	»
Chaux totale	33 77	37 70	38 52	41 60	2 85	0 25	tr.	tr.	1 29	»
Chaux correspondant à l'acide phosphorique	29 05	34 50	33 53	35 98	2 26	0 19	tr.	tr.	»	»
Réaction des eaux de lavage	très acide (4)	alcaline	alcaline	alcaline	très alcaline	lég' alcaline	acide (5)	lég' alcaline	neutre	très alcaline
Oxyde de fer	peu	très peu	peu	très peu	peu	abondant	abondant	abondant	très peu	»
Action des acides à froid	léger dégag' d'acide sulfhydrique	abondant dégag' d'acide carbonique et sulfhydrique	comme n° 2	comme n° 2	aucun dégagement	comme n° 5	comme n° 5	comme n° 5	comme n° 5	»
Substances extractives	chaux et matières organiques	»	»	»	matières organiques et sels solubles (sang desséché)	»	»	»	»	»
Classement des puissances décolorantes (6)	7	4	5	6	8	3	9	2	1	10

(1) Exprimés en carbonate de chaux.
(2) Après forte calcination.
(3) Par différence.
(4) Acidité équivalant pour 100 gr. de noir à 1 gr. 3 d'acide sulfurique.
(5) Idem. 0 545 Idem.
(6) Ordre décroissant.
(7) Avec 10 à 20 p. 100 de gaz occlus.

l'alcool, on doit admettre qu'il y a eu absorption pure et simple de ces principes par le noir. La prédominance des pertes sur les gains, au cours de ces divers échanges entre les noirs et le vin, se traduit en résumé par une perte de 2 à 3 grammes d'extrait.

On peut remarquer que la perte en acidité, qui n'est que de 0,5 à 0,7, devrait être plus considérable. En effet, elle comprend la perte de tartre (3 gr. de tartre, soit 0,75 d'acidité en SO^4H^2), la perte de tannin, matières colorantes, acides volatils et enfin la faible alcalinité du noir.

Il est possible que l'acide phosphorique dissous à l'état de phosphate acide soit la cause de cette anomalie.

2° Considérons maintenant les 6 numéros suivants, traités par des NOIRS LAVÉS OU PURS. Nous constatons : une perte d'alcool, — une perte d'acidité, généralement un peu moindre, — une perte d'extrait, variant de 1 à 3 gr., — les cendres totales sont sensiblement égales à celles du témoin, avec une répartition à peu près égale entre les cendres solubles et insolubles. — La crème de tartre n'a pas été altérée ; la glycérine a diminué de 0,5 à 2,5 ; le tannin a diminué de 1 gr. à 2 gr. 6. Les variations de la chaux et de l'acide phosphorique sont négligeables, sauf pour le n° 7, où la chaux paraît avoir été presque entièrement absorbée.

Les deux noirs les plus riches en carbone pur, les n°s 7 et 9, se sont comportés très différemment. Le n° 9, plus riche en carbone, a absorbé plus de tannin. Les différences sont également sensibles entre les deux noirs en pâte n°s 6 et 8, de richesse assez voisine, et, par conséquent, plus comparables.

D'une manière générale, on peut dire que les noirs purs ou lavés n'ont pas modifié la composition de la partie minérale du vin et qu'ils ont simplement absorbé autant de tannin que les noirs bruts, environ moitié moins de glycérine, souvent autant d'extrait, autant d'alcool et d'acidité (acidité volatile).

3° L'action du NOIR VÉGÉTAL N° 10 doit être considérée à part. Nous constatons une perte importante d'alcool et d'acidité (près d'un gramme), une faible diminution de l'extrait sec (0,80), une perte d'environ 1 gr. de crème de tartre, une augmentation sensible des cendres (0 gr. 60), une perte notable de glycérine et de tannin (environ 1 gramme).

Nous avons vu qu'il y avait, dans les charbons végétaux, une proportion notable de sels solubles. Cette partie est essentiellement formée de carbonates alcalins, qui saturent une partie de l'acidité, augmentent le poids des cendres et transforment peut-être une partie du tartre en tartrate neutre échappant au dosage. Les

Analyse des différents noirs décolorants

	N° 1	N° 2	N° 3	N° 4	N° 5	N° 6	N° 7	N° 8	N° 9	N° 10
Humidité	15 90	6 10	7 60	4 90	7 70	75 00	0	70 00	4 50	8 à 12
Cendres { Phosphate tribasique de chaux	53 60	63 66	61 87	66 38	4 18	0 35	tr.	tr.	tr.	
Cendres { Autres sels calcaires (1)	8 43 } 70 65	5 71 } 74 44	8 95 } 74 28	8 96 } 78 82	2 84 } 11 12	0 11 } 4 84	0 } 15 13	tr. } 3 00	tr. } 2 22	1 à 3
Cendres { Silice et oxydes insolubles (2)	7 62	4 07	3 50	3 48	3 90	1 38	15 13	3 00	2 22	
Cendres { Chlorure de sodium	1 87 } 4 00	0 18 } 0 70	0 19 } 0 70	0 12 } 0 50	0 60 } 14 46	tr. } 0 05	0 03 } 0 05	0 02 } 0 20	0 } 0 00	0 à 1
Cendres { Autres sels solubles	2 13	0 52	0 51	0 38	13 86	0 05	0 02	0 18	0	
Carbone et matières organiques (3)	9 45	18 76	17 42	15 78	66 72	20 11	84 82	26 80	93 28	70 à 80 (7)
Total	100 00	100 00	100 00	100 00	100 00	100 00	100 00	100 00	100 00	
Acide sulfurique	0	tr.	0	tr.	0 20	0	0	tr.	0	»
Acide phosphorique	24 59	29 20	28 [illegible]8	30 45	1 92	0 16	tr.	tr.	tr.	»
Chaux totale	33 77	37 70	38 52	41 60	2 85	0 25	tr.	tr.	1 29	»
Chaux correspondant à l'acide phosphorique	29 05	34 50	33 53	35 98	2 26	0 19	tr.	tr.	»	»
Réaction des eaux de lavage	très acide (4)	alcaline	alcaline	alcaline	très alcaline	lég^t alcaline	acide (5)	lég^t alcaline	neutre	très alcaline
Oxyde de fer	peu	très peu	peu	très peu	peu	abondant	abondant	abondant	très peu	»
Action des acides à froid	léger dégag^t d'acide sulfhydrique	abondant dégag^t d'acide carbonique et sulfhydrique	comme n° 2	comme n° 2	aucun dégagement	comme n° 5	comme n° 5	comme n° 5	comme n° 5	»
Substances extractives	chaux et matières organiques	»	»	»	matières organiques et sels solubles (sang desséché)	»	»	»	»	»
Classement des puissances décolorantes (6)	7	4	5	6	8	3	9	2	1	10

(1) Exprimés en carbonate de chaux.
(2) Après forte calcination.
(3) Par différence.
(4) Acidité équivalant pour 100 gr. de noir à 1 gr. 3 d'acide sulfurique.
(5) Idem. 0 545 Idem.
(6) Ordre décroissant.
(7) Avec 10 à 20 p. 100 de gaz occlus.

pertes en glycérine, en tannin, en couleur... ont cependant prédominé, car il y a un déficit en extrait.

Ces altérations, sans être négligeables, ne sont pas si importantes qu'elles puissent, *à elles seules*, faire rejeter l'emploi de ces noirs, mais leur pouvoir décolorant est si faible qu'il en faut des doses considérables ; les modifications chimiques s'accentuent alors tellement qu'elles peuvent atteindre celles déjà constatées avec les noirs bruts. A dose égale, on peut dire que ces noirs viennent se placer entre les noirs purs et les noirs bruts au point de vue de leurs effets sur les vins.

Au point de vue colorimétrique :

Un seul échantillon ; le n° 9, pouvait être considéré comme nettement blanchi ; tous les autres étaient ou rouges ou pelure d'oignon.

Tous les échantillons sont rougis plus ou moins par les acides minéraux, par l'acide sulfurique notamment. Ce fait a son intérêt pratique, car il permet de déceler aussi bien les vins rouges blanchis au noir que ceux blanchis à l'acide sulfureux. Pour classer ces vins, nous avons utilisé le chromatomètre Andrieux.

On remarquera, en consultant les chiffres du tableau, que la braise de boulanger n'a pas pu enlever la moitié seulement de la couleur du témoin ; ce noir est donc bien inférieur à tous les autres au point de vue décolorant. Le noir spécial n° 5 s'est montré un peu plus actif.

Si nous comparons les noirs bruts aux autres noirs lavés, nous remarquons que leurs effets ne sont pas aussi différents qu'on aurait pu le croire *à priori*, et, si les noirs purs viennent en tête comme décolorants, les noirs lavés les suivent de près. Des recherches antérieures avaient montré que le pouvoir décolorant va en augmentant rapidement avec la richesse en carbone. Ce fait ne se dégage pas nettement de notre travail, bien qu'il y ait, néanmoins, une certaine relation entre la puissance décolorante et la richesse en carbone. Cependant, le noir n° 9, qui a 93 p. 100 de carbone, aurait dû se trouver classé bien avant tous les autres ; les écarts des chiffres exprimant la décoloration devraient être plus considérables.

Une autre anomalie, plus facile à expliquer, nous est fournie par le n° 7, noir purifié au laboratoire en lavant aux acides bouillants le noir brut n° 4, ce qui avait juste quadruplé sa richesse en carbone. Il a été employé à l'état absolument sec et n'a produit qu'une décoloration très incomplète (0,414), tandis que le n° 4 avait donné un vin faiblement rosé (0,162) ; le résultat paraît pa-

radoxal à première vue, et il faut admettre, pour l'expliquer, que l'humidité du noir lui conserve des propriétés décolorantes intenses, tandis que la dessiccation les diminue fortement. Nous avons déjà vu, en effet, que les noirs 6 et 8, dont les richesses en carbone pur *à l'état sec* sont assez voisines de celle du n° 7, nous ont été fournis à l'état pâteux. Ils ont donné, avec 3 ou 4 fois moins de carbone, de bien meilleures décolorations ; on a donc avantage à maintenir à l'état humide les noirs purifiés, lavés etc., comme l'ont fait certains industriels, si l'on veut leur conserver le maximum de pouvoir décolorant. Cette explication peut aussi s'appliquer dans une certaine mesure au cas du noir pur n° 9, qui avait été employé aussi à l'état sec.

Au point de vue organoleptique :

Alors que le témoin était droit de goût et fruité, tous les échantillons traités par le noir avaient perdu leur vinosité. Ils étaient tous plats, plus ou moins amers, généralement âpres. Les plus décolorés, nos 8 et 9, étaient aussi mauvais que les autres.

Nous avons complété cette petite étude par l'examen analytique d'un vin rouge décoloré à forfait et en grande quantité (plusieurs milliers d'hectolitres) au moyen de collages et de traitements à l'acide sulfureux et au noir animal. Voici l'analyse du vin, tel qu'il a été livré à la consommation comme *vin blanc provenant de vins rouges décolorés*, et l'analyse du témoin ; on voit que les résultats ne diffèrent pas sensiblement de ceux déjà enregistrés. Le vin était parfaitement blanchi, mais il avait, en plus, des défauts déjà énumérés, un goût et une odeur de soufre intenses.

	Vin Témoin	Vin décoloré
Alcool p. 100 en volume. .	7,10	7,0
Acidité sulfurique totale. .	5,10	4,70
Extrait sec à 100 degrés . .	19,60	17,45
Crème de tartre.	4,70	1,50
Cendres solubles	1,50	1,70
— insolubles . . .	0,70	1,90
— totales.	2,20	3,60
Glycérine.	5,70	4,0
Matières astringentes. . .	2,50	0,60
Chaux totale.	0,30	0,50
Acide phosphorique . . .	0,40	0,80
Somme alcool + acide . .	12,20	11,70
Rapport alcool : extrait . .	2,90	3,20

Analyse des vins décolorés par les noirs correspondants

	Témoin	N° 1	N° 2	N° 3	N° 4	N° 5	N° 6	N° 7	N° 8	N° 9	N° 10
Alcool p. 100 en volume.	7°8	7°2	7°2	7°3	6°3	7°4	7°2	7°1	7°15	7°4	7°0
Acidité sulfurique totale	4 gr.50	5 gr.8	4 gr.0	4 gr.0	3 gr.85	4 gr.3	4 gr.05	4 gr.1	4 gr.2	4 gr.1	3 gr.7
Extrait sec à 100 degrés.	21 3	19 25	18 8	18 95	18 75	20 05	19 35	20 0	18 1	18 0	20 0
Crème de tartre	3 8	1 1	0 5	0 3	0 25	3 8	3 8	3 75	3 6	3 7	3 8
Cendres solubles	2 3	0 9	1 4	1 8	1 7	2 1	2 4	2 3	1 9	2 0	2 7
— insolubles	0 6	4 0	3 4	3 5	2 85	0 7	0 7	0 6	0 8	0 7	0 8
— totales	2 9	4 9	4 8	5 3	4 75	2 8	3 1	2 9	2 7	2 7	3 5
Alcalinité (en K^2CO^3)	1 9	2 2	2 8	2 9	2 7	1 8	1 95	1 8	1 1	1 9	2 2
Glycérine	4 5	2 0	2 4	2 8	1 85	2 0	3 6	3 4	3 6	4 0	3 3
Matières astringentes (précipitables par la gélatine)	3 45	1 6	1 5	1 6	1 3	1 45	1 65	2 5	0 8	0 85	2 5
Chaux	0 2	0 9	0 9	1 7	1 0	0 2	0 2	0 01	0 3	0 3	0 2
Acide phosphorique	0 3	1 6	1 2	1 55	1 0	0 3	0 3	0 3	0 2	0 25	0 3
Somme (alcool + acide).	12 30	13 0	11 2	11 3	10 15	11 7	11 25	11 2	11 35	11 5	10 7
Rapport : alcool : extrait.	2 9	3 0	3 1	3 1	2 7	2 95	3 0	2 8	3 15	3 3	2 7
Coloration	4° violet rouge	Pelure d'oignon	Pelure d'oignon	Pelure d'oignon	Pelure d'oignon	Rouge	Pelure d'oignon faible	Rouge faible	Jaune madérisé	Blanc	Rouge
Classement des colorations (ordre croissant).	Témoin	7	4	5	6	8	3	9	2	1	10
Décoloration (chromatomètre Andrieux (1)	1 000	0 242	0 115	0 116	0 162	0 248	0 088	0 414	0 059	0 043	0 576
Action des acides minéraux sur la coloration.	Rouge très vif	Rose vif	Rose faible	Rose vif	Rose vif	Rouge faible	Rose faible	Rouge faible	Rose très faible	Rose faible	Rouge vif
Dégustation	Droit de goût fruité	Plat, sans vinosité, happe à la lange	comme n° 1	Plat, sans vinosité, âpreté prononcée, goût étranger	Plat, amer, goût de moisi très prononcé	Goût étranger, plat	Plat, un peu moins âpre que les autres, sans vinosité	Légère vinosité, un peu moins mauvais que la généralité	Léger goût de cuit, plat, sans vinosité	Léger goût étranger	Pas de vinosité, goût étranger

(1) Quantité de couleur restant dans le liquide après le traitement, exprimée en fraction de celle contenue dans le témoin.

	Vin Témoin	Vin décoloré
	—	—
Coloration	rouge	légèrent ambré.
Décoloration.	10,000	0,0144
Action des acides minéraux.	rouge vif	rose vif.
Dégustation.	franc de goût	goût de soufre prononcé, plat, sans vinosité.

Conclusion.

En résumé :

Les noirs animaux bruts se distinguent peu des noirs lavés, au point de vue de leurs effets organoleptique et colorimétrique sur le vin ; les faibles différences observées sont cependant à l'avantage des noirs purs.

Il convient de les conserver à l'état humide après lavage, si l'on veut profiter de toutes leurs propriétés décolorantes.

Tous les noirs ont absorbé un peu d'alcool, un peu d'acidité totale, de la glycérine, de la couleur et surtout du tannin ; la balance des échanges entre ces produits et le vin se solde toujours par une perte d'extrait (1 à 3 gr.). Les noirs animaux bruts se distinguent nettement des noirs purs et des noirs végétaux par une absortion de tartre pouvant aller jusqu'à la totalité, une absorption plus importante de la glycérine et surtout une augmentation considérable des matières minérales dissoutes (du simple au double). C'est surtout la partie insoluble des cendres totales qui est augmentée, tandis que la partie soluble est notablement réduite ; les quantités d'acide phosphorique et de chaux de ces cendres sont tout à fait anormales.

Les noirs végétaux sont bien inférieurs au point de vue décolorant ; il en faut des doses doubles ou triples, et alors les modifications qu'ils apportent à la constitution chimique du liquide deviennent supérieures à celles que causeraient des doses suffisantes de noir animal ; ils défigurent le goût du vin tout autant que les autres.

Les chimistes pourront tenir compte de ces résultats, s'ils ont à rechercher l'origine de certains vins blanc. Ce sera pour eux de quelque intérêt, à cette époque où les questions de Régie prennent une importance considérable qui les met souvent à l'épreuve.

Dosage des glycérophosphates acides

Par MM. Adrian et Trillat.

Nous avons indiqué (1) que l'acide glycérophosphorique était susceptible de fournir une série de sels acides, analogue à celle que fournit l'acide phosphorique.

Les glycérophosphates acides peuvent être dosés par titrage au moyen des indicateurs ; soit au moyen de l'hélianthine, soit au moyen de la phtaléine.

Dans le cas de la phtaléine, le produit (environ 1 à 2 gr.) est dissous dans 50 cc. d'eau préalablement bouillie ; le liquide est filtré et étendu du double de son poids d'eau. Le titrage se fait au moyen d'une solution normale de potasse. La quantité de sel acide est donnée par l'équation suivante.

$$Ba\left[OPhO\left\langle\begin{array}{l}OH\\OC^3H^5(OH)^2\end{array}\right.\right]^2+2KOH=$$

$$H^2O+PhO\left\langle\begin{array}{l}O\diagdown\\O\diagup\!Ba\\OC^3H^5(OH)^2\end{array}\right.+PhO\left\langle\begin{array}{l}OK\\OK\\OC^3H^5(OH)^2\end{array}\right.$$

Vérification. — 0 gr. 727 de glycérophosphate de baryte, répondant à la formule Ba (Ph $C^3O^6H^8)^2$, ont été dissous dans environ 80 cc. d'eau et titrés, en présence de la phtaléine, par la potasse normale. Il a fallu 3 cc. de potasse pour amener le virage de la phtaléine.

En calculant d'après l'équation précédente, on trouve que la quantité correspondante de sel acide est égale à 0 gr. 718, au lieu de 0 gr. 727 qu'on avait employés.

Si l'on représente par M le poids moléculaire du sel, P son poids effectif et *n* le nombre de centimètres cubes employés, on aura la richesse centésimale du produit par l'équation suivante :

$$x=\frac{Mn\times100}{2\times1000\times P}=\frac{Mn}{20P}$$

Ce qui différencie immédiatement les glycérophosphates acides des sels neutres, c'est leur grande solubilité dans l'eau froide, ainsi que dans l'eau additionnée d'alcool. Celui-ci ne les précipite que difficilement de leur solution aqueuse : le précipité obtenu se présente comme une masse gélatineuse et translucide. La chaleur ne les précipite que faiblement ; au contraire, dans le cas des solutions de sels neutres, une température peu élevée suffit pour séparer la presque totalité du sel dissous.

La chaleur ne les décompose pas sensiblement ; mais, en solu-

(1) *Comptes rendus* du 25 avril 1898, p. 1215.

tion aqueuse, on peut constater, après une demi-heure d'ébullition, des proportions déjà notables d'acide phosphorique libre. A froid, la décomposition n'a lieu que très lentement. Les glycérophosphates acides se distinguent des phosphates neutres et acides par les mêmes réactions que les glycérophosphates neutres.

Le molybdate d'ammoniaque ne donne un précipité qu'après une ébullition prolongée. Il en est de même pour l'acétate d'urane.

L'acétate de plomb donne un précipité blanc soluble dans l'acide acétique.

Le nitrate d'argent et le chlorure ferrique ne donnent pas de précipité.

Le nitrate acide de bismuth ne donne pas de précipité en solution azotique.

Dosage de l'acide succinique en présence des acides tartrique et lactique

Par MM. F. Bordas, Joulin et de Raczkowsky.

Lorsqu'on ajoute une solution concentrée d'azotate d'argent dans un liquide contenant ces trois acides à l'état de sels neutres solubles, l'acide succinique se précipite intégralement, l'acide tartrique partiellement, tandis que l'acide lactique reste en solution, par suite des différences de solubilité de ces trois sels d'argent.

Ceci étant donné, voici comment nous effectuons le dosage.

La solution contenant ces trois acides est exactement neutralisée à l'aide d'une solution normale décime de potasse. On note le nombre de centimètres cubes nécessaires ; puis on ajoute un excès d'une solution concentrée d'azotate d'argent. Le précipité est filtré, puis lavé, jusqu'à ce qu'un goutte du filtratum ne précipite plus par le chromate neutre de potasse

Dans ces conditions, le succinate d'argent seul est resté sur le filtre, car le tartrate d'argent a été complètement dissous par les eaux de lavage.

On fait tomber, à l'aide d'un jet de pissette, le précipite ainsi lavé, dans une fiole, et on ajoute 2 gouttes d'une solution de chromate neutre de potasse, qui, décomposant le succinate d'argent en suspension, forme du chromate d'argent. On ajoute alors une quantité de chlorure de sodium en solution normale décime, telle que le précipité devienne blanc et que le liquide prenne une teinte jaunâtre. Il suffit de verser ensuite une solution d'azotate d'argent également normale décime, jusqu'à ce que le liquide commence à prendre une coloration rose-brun.

En retranchant du nombre de centimètres cubes de solution de chlorure de sodium N/10 celui de l'azotate d'argent, on obtient le volume de la solution normale décime d'azotate d'argent nécessaire pour précipiter la quantité d'acide succinique contenue dans la liqueur. 1 cc. de cette solution correspond à 0,0059 d'acide succinique. Comme il est facile de doser, d'autre part, l'acide tartrique, on obtiendra l'acide lactique par différence.

Dosage des cendres dans les matières grasses

Par M. Ferd. Jean.

M. A. Delecœullerie a présenté à l'Association Belge des chimistes un travail sur le dosage des cendres dans les beurres, cires, suifs, etc., dans lequel il préconise un procédé qui permet d'éviter les ennuis de la dessiccation préalable de la matière grasse.

Ce procédé consiste à peser, dans une capsule de platine tarée, une certaine quantité de beurre, à le faire fondre à une douce chaleur (au-dessus d'une étuve à eau), à plonger, lorsque la masse est bien liquéfiée, un petit filtre sans cendres plié en quatre, et à allumer la partie du filtre émergeant du corps gras fondu. Ce petit filtre joue ici absolument le rôle de la mèche dans une bougie, et toute la matière grasse, entraînée par imbibition, se consume sans projections ni décrépitation. La chaleur dégagée dans cette combustion est suffisante pour entretenir la liquéfaction de la matière grasse et éliminer les dernières traces d'humidité. Il suffit alors d'une légère calcination et les résultats obtenus sont d'une concordance remarquable.

Nous avons eu l'occasion d'appliquer ce procédé au dosage des cendres dans diverses matières grasses, et notamment dans des dégras contenant plus de 20 p. 100 d'eau ; il nous a donné d'excellents résultats, et la détermination ne demande que très peu de temps.

Analyse chimique et essais des combustibles.

Par M. L. Campredon.

(*Suite* et *fin*) (1).

3. Essais spéciaux.

A. — Appréciation du pouvoir agglutinant des houilles.

Dans la classification actuelle des houilles, on ne trouve aucune indication de leur pouvoir agglutinant, c'est-à-dire de la faculté

(1) Voir *Annales de Chimie analytique*, 1898, p. 77, 119 et 155.

qu'elles possèdent de s'agglomérer plus ou moins, soit en vase clos, pour la fabrication du coke ou du gaz, soit dans un foyer avec accès de l'air.

Suivant la manière dont elle se comporte, on se contente de dire qu'une houille est plus ou moins collante.

Rajeunissant une idée émise en 1870 par Richters, nous avons essayé d'apprécier le pouvoir agglutinant des houilles en nous basant sur le principe suivant :

Mélanger la houille avec un corps réfractaire inerte et soumettre le tout à la carbonisation en vase clos. La houille retiendra, sous forme de culot solide, d'autant plus de matière inerte qu'elle sera plus collante.

Pratique de l'essai. — On opère sur la houille finement pulvérisée ; le corps inerte adopté est le sable fin à grains de grosseur régulière. On prend le sable qui passe au tamis de 100 mailles par centimètre carré et reste sur le tamis de 400 mailles par centimètre carré.

On mélange à un poids constant de houille (1 gramme par exemple) des poids variables de sable, et on porte le tout au rouge vif dans des petits creusets de porcelaine, disposés eux-mêmes dans un creuset de terre plus grand et noyés dans le charbon de bois pulvérulent.

Après refroidissement, on observe l'aspect du produit chauffé, et l'on trouve une poudre sans consistance ou un culot plus ou moins dur.

Il est facile de déterminer, au moyen de quelques essais, le poids maximum de sable qu'une houille peut agglomérer, par carbonisation, de façon à donner encore un culot solide.

Le poids de la houille étant pris pour unité, son pouvoir agglutinant sera représenté par le poids de sable aggloméré.

Le pouvoir agglutinant est nul pour toutes les houilles qui, soumises à la carbonisation, donnent un coke pulvérulent ; dans les conditions de nos essais, il atteint 17 pour la houille la plus collante et 20 pour le brai.

B. — Altération des houilles.

Depuis longtemps on a constaté que certaines houilles, mises en tas, s'altèrent et s'échauffent parfois au point de s'allumer.

On a, tout d'abord, attribué ce phénomène à l'oxydation des pyrites ; mais M. Fayol a reconnu que l'altération provenait de l'oxydation de la houille elle-même. Cette opinion a été nettement confirmée par les expériences de M. Mahler.

En effet, certaines houilles, chauffées au contact de l'air, gagnent

du poids ; c'est ainsi qu'une houille grasse de Commentry, chauffée pendant 8 jours à 120 degrés, a gagné 10 p. 100 de son poids.

Pour montrer que l'augmentation de poids résulte bien d'une oxydation, M. Mahler a fait l'analyse élémentaire et déterminé le pouvoir calorifique de ladite houille avant et après chauffage.

	Houille.	Houille chauffée.
Carbone.	85,664	72,652
Hydrogène.	5,604	3,437
Oxygène et azote. . . .	8,732	23,911
	100,000	100,000
Pouvoir calorifique observé.	8,408 cal.	6,384 cal.
— calculé, d'après Dulong. . . .	8,573 cal.	6,112 cal.

L'oxydation des houilles rapproche ces combustibles des lignites et des tourbes. En effet, les houilles fraîches ne renferment pas d'acide ulmique caractérisé comme suit :

Chauffer une dizaine de grammes de houille pendant quelques instants, jusqu'à l'ébullition, avec 50 à 60 cc de solution potassique à 10 p. 100 ; l'acide ulmique se dissout dans le réactif alcalin, et, par filtration. on obtient une liqueur brune, qui, acidifiée par l'acide chlorhydrique, fournit des flocons bruns d'acide ulmique.

Avec la houille fraîche, inaltérée, la liqueur filtrée passe incolore, tandis qu'avec la houille oxydée, on observe une coloration brune plus ou moins intense.

Par oxydation, la houille perd aussi son pouvoir agglutinant, ainsi que cela résulte des expériences que nous avons faites sur une houille de Lens, dont le pouvoir agglutinant est tombé de 13 à 0 par chauffage à 100 degrés prolongé pendant une année.

Conclusion. — L'essai à la potasse et la détermination du pouvoir agglutinant pourront permettre de caractériser l'altération d'une houille par oxydation.

C. — Fusibilité des cendres.

On peut apprécier de deux façons la fusibilité des cendres des combustibles.

a. D'après leur composition chimique. — M. Prost, qui a étudié tout spécialement cette question, dit à ce sujet :

« La connaissance de la composition des cendres a parfois une certaine importance ; de cette composition dépend, en effet, leur degré de fusibilité. Si un charbon donne des cendres trop aisément fusibles à la température qu'elles peuvent avoir à supporter,

il se formera des mâchefers qui viendront s'étaler sur les grilles des foyers, obstruant les entrées d'air et nuisant, par conséquent, au tirage

« Les cendres de houilles contiennent, en général, les éléments de silicates multiples à base d'alumine, fer, chaux, magnésie et alcalis. Il s'y trouve aussi, mais en faible quantité, des phosphates et des sulfates de fer, de chaux, etc.

« Le degré de fusibilité dépend surtout du rapport existant, d'une part, entre la proportion de la silice et celle de l'alumine, et, d'autre part, entre l'alumine et les autres bases : oxyde de fer, chaux, magnésie et alcalis. L'infusibilité croît avec la proportion d'alumine ; elle diminue, au contraire, lorsque l'oxyde de fer, la chaux et la magnésie existent en quantités trop considérables. Ceci n'est vrai, toutefois, que jusqu'à une certaine limite ; c'est ainsi qu'une cendre formée principalement d'oxyde de fer sera tout aussi infusible qu'une autre constituée par un silicate d'alumine. »

b. Par des essais comparatifs de fusion. — Les grandes Compagnies de chemins de fer se préoccupent beaucoup de cette question.

Les essais sont faits en chauffant simultanément au four à gaz de petits cylindres moulés avec les cendres à essayer et les cendres types.

4° Détermination du pouvoir calorifique.

Définition. — La puissance calorifique absolue d'un combustible est la quantité de chaleur dégagée par la combustion complète de l'unité de poids de ce combustible.

Plusieurs moyens très différents peuvent être employés pour déterminer le pouvoir calorifique.

1° Détermination expérimentale directe par le calorimètre ;

2° Détermination expérimentale par le procédé Berthier (réduction de la litharge ou de l'oxychlorure de plomb) ;

3° Détermination d'après l'analyse immédiate, suivant Goutal ;

4° Détermination d'après l'analyse élémentaire par l'application des formules de Dulong et autres.

A. — Détermination expérimentale par le calorimètre.

C'est évidemment le procédé le plus rationnel et le plus sûr. C'est d'ailleurs celui que l'on emploie de préférence à tout autre, depuis que M. Mahler a étudié et fait construire la bombe calorimétrique qui porte son nom

On trouvera la description complète de cet appareil avec la manière d'en faire usage dans le bulletin mensuel de la *Société*

d'Encouragement pour l'industrie nationale (bulletin de juin 1892) et dans tous les ouvrages récents ; nous rappellerons seulement ici le principe du procédé et de l'appareil.

Dans un appareil à parois résistantes, on place le combustible ; on introduit ensuite de l'oxygène sous une pression convenable et on ferme exactement l'enceinte. Si l'on immerge alors l'appareil dans l'eau d'un calorimètre et que l'on enflamme, par un artifice quelconque, le combustible, celui-ci, grâce à la grande quantité d'oxygène, brûle complètement et presque instantanément. La chaleur dégagée se transmet sans aucune déperdition à l'eau du calorimètre et aux diverses pièces de l'appareil, et il est facile de l'estimer comme dans les opérations calorimétriques.

Seulement, dans le cas présent, eu égard à la rapidité de l'expérience, la plupart des corrections en usage dans les cabinets de physique deviennent négligeables.

Concordance des résultats. — Des essais successifs effectués sur la même matière, par le même opérateur ou par des opérateurs différents, avec des obus différents, donnent des résultats qui, le plus souvent, se confondent sans varier jamais d'une façon appréciable.

Nota. — La durée totale d'une détermination, y compris le temps de la pesée initiale du combustible, est de 30 à 45 minutes.

B. — Détermination expérimentale par le procédé Berthier.

Elle est basée sur la loi de Welter :

« Le pouvoir calorifique d'un combustible est proportionnel à la quantité d'oxygène nécessaire pour sa combustion. »

En pratique, on prend 1 gramme de charbon en poudre excessivement fine et 40 grammes d'oxychlorure de plomb (plus fusible que la litharge). On mélange le tout et on met dans un creuset de terre réfractaire. On couvre avec 30 grammes d'oxychlorure de plomb et on ajoute, par dessus, une couche de verre pilé de 6 millimètres d'épaisseur. On lute soigneusement le creuset que l'on introduit dans le four à vent ; puis on chauffe progressivement et, finalement, on donne un bon coup de feu. On laisse refroidir, on casse le creuset, et on pèse la régule de plomb. La scorie doit être exempte de grenailles.

On opère en double et on obtient deux culots dont les poids ne doivent pas varier de plus de 0 gr. 100.

Le poids du culot de plomb, multiplié par 237, exprime en calories la puissance calorifique de 1 kg. de combustible.




C. — Détermination d'après l'analyse immédiate.

M. Goutal (1) a proposé la formule suivante, basée sur les teneurs en carbone fixe et en matières volatiles qui sont les parties vraiment calorifiques de la houille.

$$P = 8150\ C + A \text{ matières volatiles},$$

dans laquelle :

C représente la teneur en carbone fixe (coke moins cendres).
A représente un coefficient qui varie comme suit :

A = 13,000	entre	2 et 15	p. 100 de matières volatiles
10,000		15 et 30	—
9,500		30 et 35	—
9,000		35 et 40	—

De nombreux essais comparatifs ont montré que l'ingénieuse formule proposée par M. Goutal fournit des valeurs qui se rapprochent beaucoup des résultats réels obtenus au moyen de l'obus calorimétrique.

D. — Détermination d'après l'analyse élémentaire.

Dulong a indiqué une formule basée sur la loi suivante émise par ce physicien.

« La chaleur dégagée par un combustible est égale à la somme des quantités de chaleur dégagées par la combustion des éléments qui le constituent en ne tenant pas compte, toutefois, de la quantité d'hydrogène qui peut former de l'eau avec l'oxygène du combustible. »

On aura donc : $P = 8080\ C + 34500 \left(H - \frac{O}{8}\right)$.

8080 et 34,500 représentent respectivement la chaleur de combustion du carbone et de l'hydrogène.

On a proposé bien des modifications à cette formule, qui fournit, dans la plupart des cas, des résultats très satisfaisants.

Examen comparatif des divers procédés de détermination du pouvoir calorifique des combustibles

Le procédé par détermination directe au moyen de l'obus est celui qui se rapproche le plus de l'utilisation réelle du combustible ; il est rapide et précis ; il exige l'emploi d'un appareil dont le prix est abordable aux industriels.

Le procédé Berthier ne peut donner de résultats scientifiquement exacts ; le résultat obtenu par le calcul, en partant du poids

(1) *Annales de Chimie analytique*, 1896, p. 169.

de plomb réduit, est trop faible dans le cas des combustibles très hydrogénés et trop élevé dans le cas contraire.

Parmi les formules qui s'appuient sur l'analyse immédiate, celle de M. Goutal donne des résultats intéressants et suffisamment approchés, surtout pour les houilles à moins de 35 p. 100 de matières volatiles.

Enfin. les formules basées sur l'analyse élémentaire peuvent fournir des indications précises sur le pouvoir calorifique des combustibles ; malheureusement, on n'obtient les données de ces formules qu'au prix d'un travail fort long et non moins délicat.

Conclusion. — Pour les déterminations très précises, on donnera la préférence au procédé calorimétrique, obus Mahler.

On appliquera la formule de M. Goutal pour les houilles dont on aura fait l'analyse immédiate.

Nota. — Le pouvoir calorifique des combustibles varie dans des limites très larges, depuis 5000 calories pour les lignites, jusqu'à 9000 calories pour les houilles grasses.

Exemple d'analyse élémentaire et de pouvoir calorifique. — Houille demi-grasse de la Grand'Combe, couche du puits Saint-Jean (d'après M. Mahler).

Carbone.	87,164
Hydrogène.	4,265
Oxygène et azote.	4,161
Eau hygroscopique	0,610
Cendres.	3,800
	100,000

Pouvoir calorifique déterminé au moyen de l'obus = 8371 calories.

Remarque. — D'une façon générale, tout ce qui a été dit ci-dessus s'applique indistinctement à l'analyse des houilles de toute nature, des tourbes, des lignites, des anthracites et des cokes, qui constituent les véritables combustibles industriels.

Le bois et le charbon de bois sont aussi employés parfois sous certaines conditions locales ; mais on procède rarement à l'analyse et aux essais de ces combustibles.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Essai des bronzes monétaires. — M. A. RICHE (*Journ. de pharm. et de chimie*, 15 mars 1898, p. 281). — On dissout à

chaud, dans la plus faible quantité possible d'AzO^3H, 5 gr. de bronze. La liqueur étendue d'eau est filtrée pour recueillir l'acide métastannique, que l'on dose par les moyens ordinaires.

La solution filtrée est étendue à 500 cc., on en prélève 50 cc., qu'on met dans le creuset de platine de l'appareil électrolytique de l'auteur ; on ajoute 6 à 8 gouttes de SO^4H^2 et on soumet le liquide à un courant de 2 volts ; le cuivre se dépose sur la cathode.

L'auteur remplace les anciens éléments Bunsen ou Dulaurier par trois éléments Daniell, chargés de la solution de sel ordinaire, qui représentent un volt environ chacun. Cette pile est propre, sans acides, ni vapeurs, de grande constance et de longue durée.

L'opération dure 3 à 5 heures ; on l'arrête lorsque la liqueur électrolysée ne se colore plus en rouge brun par addition d'une goutte de bichromate et d'une goutte de ferrocyanure de potassium. Pendant le temps que durent ces deux dosages, l'auteur dose le zinc par le procédé de cémentation dû à Peligot. 1 gr. de bronze et 0 gr. 5 d'étain sont placés dans un petit creuset en charbon de cornue. Un, deux ou trois de ces creusets, munis de leur couvercle en charbon, sont mis dans une caisse de terre réfractaire remplie de poussière de charbon et lutée à la terre forte ; on chauffe au moufle pendant toute une journée. Le lendemain, on retire des creusets un culot homogène et lisse de cuivre et d'étain ; le zinc s'est évaporé peu à peu. Cette cémentation peut être faite au chalumeau à gaz et à air et, dans ce cas, il n'est pas nécessaire d'ajouter d'étain, car la température atteinte est plus élevée ; la volatilisation du zinc est complète en 2 à 3 heures. Le procédé de dosage électrolytique du zinc de l'auteur réussit bien, mais est bien plus long que le précédent, car la solution, de laquelle on a séparé le cuivre, contient de l'acide nitrique, acide qu'il faut chasser par évaporation en présence de SO^4H^2 ; on sature ensuite par l'ammoniaque, et on électrolyse en liqueur faiblement acide.

M. A. Hollard a publié récemment une variante de cette méthode donnant les mêmes résultats, mais, suivant M. Riche, il n'y a pas d'intérêt à l'employer car elle est aussi longue.

La méthode électrolytique possède l'avantage de ne pas exiger la présence de l'opérateur, et elle donne le résultat sous forme métallique.

X. R.

Absorption de l'oxygène par le pyrogallate de potasse. — M. BERTHELOT (*Comptes rendus* du 12 avril 1898, p. 1066). — Le pyrogallate de potasse est couramment employé pour absorber l'oxygène et doser ce gaz dans les mélanges gazeux. Ce procédé est moins exact que l'analyse par détonation. On a reconnu, dans la réaction de l'oxygène sur le pyrogallate, la forma-

tion d'un peu d'oxyde de carbone, qui varie de 0,4 à 0,6 p. 100 du volume de l'oxygène absorbé.

Afin de rendre presque nulle la formation de l'oxyde de carbone, il importe que le dosage soit effectué de la manière suivante : l'absorption de l'oxygène par le pyrogallate doit se faire en présence d'un excès de potasse et d'une dose de pyrogallol, capable d'absorber 4 à 5 fois autant d'oxygène que le mélange mis en expérience en renferme.

On réalise ces conditions à l'aide d'une solution concentrée pouvant absorber 90 fois son volume d'oxygène, sous un volume supérieur au vingtième du volume gazeux employé. Il résulte des faits observés que la réaction est la même pour des dilutions extrêmement différentes et qu'elle donne lieu à une même absorption d'oxygène soit à 10 degrés, soit à 62 degrés. Elle est également la même depuis 1 jusqu'à 3 équivalents de potasse ; au-dessous de 1, elle est proportionnelle au poids de la potasse. Quand elle atteint sa limite, elle produit la fixation de 3 atomes d'oxygène, ce qui répond à la formule $C^8H^5KO^6$. Ces rapports représentent soit la formule du composé résultant, soit celle des produits de sa décomposition, telle que celle d'un oxyquinon $C^6H^4O^5$, formé avec séparation de H^2O. Ce corps peut être isolé en agitant avec de l'éther la liqueur rendue acide.

Détermination de l'indice de saponification des corps gras. — M. BARTHE (*Bull. Soc. de pharm. de Bordeaux*, mars 1898, p. 67). — Les divers procédés de détermination de l'indice de Kœttstorfer (quantité de potasse hydratée en milligrammes, nécessaire pour saponifier 1 gr. de corps gras) consistent à saponifier au réfrigérant à reflux, en présence d'un excès de potasse alcoolique titrée, et de doser l'excès d'alcali ; la différence donne la potasse nécessaire à la saponification. Cette méthode est longue et inconstante : la saponification est parfois incertaine et la phtaléine en solution alcoolique perd de sa sensibilité.

L'auteur indique les différents modes opératoires indiqués pour effectuer cette détermination et fait remarquer les écarts sensibles qui existent entre les résultats de ces méthodes.

Par le procédé suivant qui est très simple, les résultats sont constants, et le chiffre de Kœttstorfer devient un élément important de caractérisation des corps gras.

Un poids déterminé, inférieur à 2 gr., du corps gras à saponifier est introduit dans un flacon bouché, avec 80 à 100 cc. d'éther sulfurique ; la dissolution effectuée, on ajoute un excès (5 à 6 cc.) de potasse alcoolique binormale. On agite fortement le mélange à plusieurs reprises, jusqu'à ce qu'il se sépare en deux couches liquides. On l'évapore alors lentement au bain-marie tiède ; le résidu devient pâteux et se prend en masse ; on l'agite avec une baguette pour le dessécher complètement. On lave à l'eau dis-

tillée le flacon dans lequel s'est opérée en partie la saponification, et l'eau de lavage (100 à 150 cc.) est employée à dissoudre le savon. Lorsque la solution est refroidie, on ajoute quelques gouttes de phtaléine et on titre l'excès de potasse avec l'acide sulfurique demi-normal. Les chiffres obtenus dans ces conditions sont toujours identiques ; la méthode ne nécessite pas un outillage compliqué et les liqueurs titrées qu'elle utilise sont d'un usage courant dans les laboratoires.

X. R.

Dosage de l'ammoniaque urinaire ; rapport de l'azote de l'ammoniaque avec l'azote de l'urée. — M. SONNIÉ-MORET (*Médecine scientifique* de mars 1898). — La méthode de Schlœsing, qui est recommandée pour le dosage de l'ammoniaque de l'urine, consiste à traiter l'urine par un lait de chaux ou de magnésie, à la température ordinaire, et à recueillir l'ammoniaque dans SO^4H^2. Cette méthode est longue ; aussi, M. Sonnié-Moret a t-il songé à recourir à celle de Boussingault, qui consiste à distiller l'urine, en présence d'un lait de chaux, à 40 degrés : dans ces conditions, ni l'urée ni les autres éléments azotés de l'urine ne donnent lieu à aucune production d'ammoniaque. L'ammoniaque est recueillie dans SO^4H^2 titré, et l'excès d'acide est déterminé par un dosage alcalimétrique. Ce procédé ne demande pas plus de deux heures.

M. Sonnié-Moret a procédé à un grand nombre de dosages dans l'urine de sujets variés (enfants, adultes, vieillards). La quantité d'ammoniaque la plus faible qu'il ait trouvée était de 0 gr. 188 en vingt-quatre heures ; l'urine provenait d'un vieillard. Le plus fort rendement en ammoniaque (1 gr. 264) a été constaté dans l'urine d'un homme adulte.

D'après M. Sonnié-Moret, la moyenne serait, pour les adultes hommes, de 0 gr 800 ; pour les adultes femmes, de 0 gr. 619 ; pour les enfants, de 0 gr. 589 ; pour les vieillards. de 0 gr. 476.

M. Sonnié Moret a calculé la quantité d'azote provenant de l'ammoniaque, qu'il a comparée à la quantité d'azote fournie par l'urée ; il obtient ainsi un rapport qu'il appelle *rapport des azotes*.

Lorsqu'il dit, par exemple, que le rapport des azotes, dans une urine déterminée, est de 6,50 pour 100, cela signifie que, la quantite d'azote dégagée par l'hypobromite de soude, par suite de la décomposition de l'urée, étant 100 et la quantité d'azote ammoniacal étant 6,50, l'erreur commise, lorsqu'on dose l'urée par la méthode à l'hypobromite, est de 6,50 p. 100.

Ce rapport des azotes varie dans des limites considérables ; M. Sonnié-Moret a rencontré des urines dans lesquelles il était de 1.85 p. 100, tandis que, dans d'autres, il s'élevait à 15.34 p. 100 ; la la moyenne indiquée par M. Sonnié-Moret est de 5.67 p. 100.

Le rapport des azotes varie avec les individus ; il n'est pas in-

fluencé sérieusement par l'âge du sujet ; ainsi, chez les vieillards, l'azote ammoniacal est ordinairement peu abondant, mais leur urine renferme moins d'urée, de sorte que le rapport des azotes n'est guère modifié.

M. Sonnié-Moret estime que le dosage de l'urée à l'hypobromite donne des indications inexactes, à cause de l'azote provenant de l'ammoniaque urinaire et qu'il est fort hasardeux de recourir à ce procédé, lorsqu'on désire un dosage infaillible au point de vue de la précision ; si l'on a recours quand même à ce procédé, il faut défalquer, non pas 1 ou 2 p. 100 de l'azote mis en liberté, mais 5 à 6 p. 100.

Les constatations faites par M. Sonnié-Moret ont une importance incontestable dans les cas ou l'on est appelé à déterminer le rapport azoturique : car si, pour la fixation de ce rapport, on part d'un chiffre trop élevé pour l'urée, le renseignement que le médecin tire du rapport azoturique n'a plus aucune valeur.

Dosage de l'extrait sec du vin. — M. A. CELLERIN (*Bull. du Ministère de l'Agriculture*). — La détermination de l'extrait sec du vin au bain-marie à 100 degrés est, on le sait, un dosage toujours approximatif, puisqu'il entraîne une perte notable et indéterminée de glycérine.

La dessiccation dans le vide, proposée par M. le Dr Magnier de la Source, évite bien cette perte, laissant la glycérine dans l'extrait, mais cette dernière méthode est d'une application très longue, car elle demande trois ou quatre jours.

L'auteur s'est proposé d'effectuer ce dosage d'une manière analogue à celle que M. Duclaux emploie pour le lait.

Il opère de la manière suivante :

L'appareil, semblable à celui employé par M. Duclaux pour le lait, se compose d'un tube en U à branches d'inégale grosseur ; l'une, étroite et recourbée, reliée à un tube à boules de Liebig contenant SO^4H^2 ; l'autre, large, contenant un morceau d'éponge. La grande branche est fermée par un bouchon traversé par un tube qui permet aux vapeurs d'aller se condenser. Le tube contenant l'éponge plonge dans un bain-marie. Enfin, au moyen d'une trompe à eau, on fait passer dans tout le système un courant d'air lent.

L'éponge, préalablement lavée et séchée, est une éponge fine, taillée de façon à épouser la forme du tube et à occuper environ la moitié de la hauteur.

On commence par dessécher le tube muni de son éponge. Cette dessiccation se fait en chauffant le bain-marie à l'ébullition ; au bout d'une heure, elle est généralement terminée ; on essuie soigneusement le tube ; on le pèse ; on le remet en place et, après une demi-heure, on fait une deuxième pesée, qui ne doit différer de la précédente que de 1 milligr. au plus.

On verse alors dans le tube, à l'aide d'une pipette graduée, exatement 10 cc. de vin ; avec une baguette de verre, on comprime l'éponge, de manière à lui faire absorber tout le vin, puis on la remet en place au moyen d'un fil de platine recourbé en crochet. Le tube est alors placé au bain-marie à 80 degrés et l'on fait passer le courant d'air ; la température est donnée par un thermomètre plongeant dans le bain-marie. Lorsque le tube au-dessus du bouchon est parfaitement sec, on peut peser, et l'on continue les pesées de demi-heure en demi-heure, jusqu'à ce que, entre deux pesées successives, la différence ne soit pas supérieure à 1 milligr. La différence entre le dernier poids et le poids du tube sec donne le poids de l'extrait sec dans 10 cc. de vin.

La durée de la dessiccation est en moyenne de sept à huit heures.

L'auteur s'est assuré que la glycérine n'est pas entraînée, en opérant sur une solution à 1 p. 100 de glycérine pure et sèche.

Le résultat obtenu avec les tubes à 70 degrés montre que l'on peut considérer qu'à cette température, la glycérine n'est pas entraînée, mais la durée de la dessiccation est très longue.

A 80 degrés, au contraire, la durée de la dessiccation s'abaisse notablement, et la glycérine ne passe encore qu'en quantités très petites, presque négligeables, puisque la perte n'excède pas 0 gr. 05 p. 100.

Voici des résultats obtenus avec un vin de Vermenton (Yonne) :

	Durée de dessiccation		Extrait sec par litre
Dans le vide	3 jours		20 gr. 2
Au bain-marie à 100 degrés	6 heures		16 2
Avec les tubes à 70 degrés	13 heures	N° 1.	20 2
		N° 2.	20 5
Avec les tubes à 80 degrés	7 heures	N° 1.	20 2
		N° 2.	20 2

La température de 80 degrés adoptée ne doit pas être dépassée, sans quoi on risquerait de voir la glycérine entraînée.

Le tableau suivant donne un résumé comparatif des résultats obtenus dans les essais avec les tubes à 80 degrés et dans le vide sec.

Vins	Extrait sec dans le vide	Extrait sec avec les tubes par litre	Extrait sec avec les tubes par litre
Vermenton	20 gr. 2	19 gr. 9	20 gr. 2
Vin de coupage	22 6	22 4	22 6
Chablis 1895	20 0	19 4	19 5
Grave 1893	21 4	21 2	21 3
Castillon 1896	24 2	24 0	24 0
Castillon 1893	26 3	25 6	25 9

La durée moyenne de dessiccation a été, dans le vide, de 3 jours et demi ; avec les tubes, de 7 heures et demie.

On voit d'abord, en comparant les deux dernières colonnes, que les écarts des résultats obtenus avec les tubes ne sont jamais très grands et qu'ils sont de l'ordre des erreurs possibles.

D'autre part, en ne considérant que les chiffres de la troisième colonne, que l'on devra seuls considérer dans les résultats, et en les comparant à ceux de la première, il ressort que le procédé de dessiccation avec les tubes donne toujours des chiffres très voisins de ceux obtenus par le vide, les différences ne dépassant pas 0 gr. 5 par litre.

Présence naturelle de grandes proportions de chlorures dans les vins des régions salées de l'Oranie.— M. Ed. BONJEAN (*Comptes rendus* du 2 mai 1898, p. 1275). — L'auteur a été chargé, par le Comité consultatif d'hygiène publique, d'une mission dans la province d'Oran, afin d'y recueillir des raisins et des vins de provenance authentique et de décider si les vins de cette région peuvent contenir *naturellement* plus de 0 gr. 607 de chlore combiné par litre (ce qui représente 1 gr. de chlorure de sodium). On sait, en effet, que, d'après la loi du 11 juillet 1891, les vins contenant plus de 1 gr. de chlorure de sodium par litre sont considérés comme falsifiés.

L'auteur a fait le dosage du chlore dans les vins qu'il a analysés, après avoir eu soin d'alcaliniser, par le carbonate de soude pur, le résidu avant l'incinération.

Sur 28 échantillons de vins, il en a trouvé 2 seulement qui renfermaient moins de 0 gr. 607 de chlore ; l'un provenait d'une région située à 15 km. des lacs salés et l'autre provenait de terrains fortement irrigués.

Les 28 échantillons contenaient :

1	échantillon	0 gr. 31	de chlore par litre.
1	—	0 gr. 58	—
1	—	0 gr. 60	—
15	—	de 0 gr. 60 à 1,20	—
4	—	de 1 gr. 20 à 1,80	—
3	—	de 1 gr. 80 à 2,40	—
1	—	2 gr. 67	—
1	—	3 gr. 27	—
1	—	4 gr. 50	—

Voici quelle était la teneur en chlore, acide phosphorique et alcalis des vins les plus chargés en chlore :

	Chlore Cl	Potasse K^2O	Soude Na^2O	Acide phosphorique. Ph^2O^5
	—	—	—	—
Région des 4 chemins.	4.552	3.591	2.291	0.715
—	4.500	2.165	2.719	?

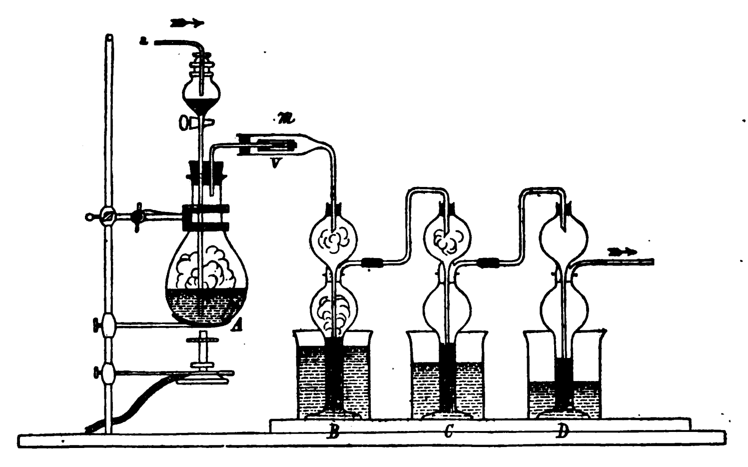
Région de la Sénia . .	2.003	1.521	1.777	0,043
—	1.396	0.797	1.330	0,025
Région de Misserghin. .	1.214	1 349	1.276	0,050
—	0.910	1.111	1.453	0 020
Région de Bou-Ya-Cor .	1.942	1.173	2.041	0.055

Ces faits montrent que la vigne absorbe facilement les chlorures alcalins. Il faut donc, pour établir qu'un vin est salé artificiellement, ne pas se borner à faire le dosage du chlore seul, et conclure avec une grande prudence. X. R.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Dosage du phosphore dans les phosphures. — M. L. FRANCK (*Zeits. f. analyt. Chemie*, mars 1898, p. 173). — L'auteur a été amené à rechercher ce procédé de dosage en étudiant les phosphures d'aluminium. Ces composés sont instables à l'air et se décomposent en solution aqueuse, acide ou alcaline, en dégageant de l'hydrogène phosphoré. Dans ces conditions, le dosage du phosphore est une opération délicate. Le procédé auquel s'est arrêté l'auteur donne des résultats satisfaisants. Il repose sur l'oxydation de l'hydrogène phosphoré par le brome et le dosage de l'acide phosphorique formé.

L'appareil consiste en un ballon A et en flacons laveurs B. C. D. Chacun de ces flacons contient une solution saturée de brome



dans HCl. Pour éviter une absorption par le ballon A, on interpose entre A et B un clapet de Bunsen, qui se trouve placé dans un renflement du tube de dégagement.

Pour éliminer l'air de l'appareil, puis l'hydrogène phosphoré,

on se sert d'un appareil à CO^2 (appareil de Kippseher), qui est réuni par un tube en caoutchouc à l'entonnoir à robinet.

Comme dissolvant du phosphure, l'auteur emploie une dissolution de 1 partie de SO^4H^2 dans deux parties d'eau. On pèse le phosphure d'aluminium à l'abri de l'air dans un petit vase en verre muni d'un bouchon.

Après avoir fait passer CO^2 pendant un quart d'heure, pour expulser l'air de l'appareil, on introduit le petit vase contenant le phosphure, dans le ballon A, et on fait encore passer CO^2 quelques instants pour balayer les dernières traces d'air. On laisse ensuite couler, par l'entonnoir à robinet, 50 cc. de SO^4H^2 dilué. Cette opération se fait sous pression constante de CO^2. Le robinet de l'entonnoir étant fermé, on abandonne le tout, pendant une demi-heure, et, après ce laps de temps, on porte le contenu du ballon A à l'ébullition ; on maintient celle-ci pendant une demi-heure. Pour balayer ensuite l'hydrogène phosphoré restant dans l'appareil, on y fait passer CO^2 pendant une demi-heure, puis on soumet le contenu de A et des flaçons laveurs à l'analyse. Celle-ci ne décèle pas trace d'acide phosphorique dans le ballon A. Quant aux flacons laveurs B, C, D, on vide leur contenu et leurs eaux de lavage dans une capsule de porcelaine; on évapore à sec au bain-marie; on reprend par AzO^3H et l'eau, et l'on dose l'acide phosphorique par la méthode ordinaire.

L'absorption de l'hydrogène phosphoré est si complète que, dans 100 analyses, l'auteur n'a trouvé aucune trace d'acide phosphorique dans le flacon D, les flacons B et C suffisant pour l'oxydation totale de l'hydrogène phosphoré.

Comme, dans la liqueur évaporée à siccité, il n'y a que de l'acide phosphorique, la méthode au citrate peut être employée. L'alumine est déterminée par les méthodes ordinaires dans le liquide du ballon A. X. R.

Dosage volumétrique du cobalt. — M. H. B. HARRIS (*Journ. of Amer. Chem. Soc.*, 1898, p. 173). — L'auteur, dans le but de faciliter les recherches des chimistes s'occupant du dosage volumétrique du cobalt, décrit et discute les divers procédés proposés jusqu'ici, savoir : ceux de Winkler, de Mac-Culloch, de Fleischer, de Donath et de Von Reis.

Après examen complet de ces diverses méthodes, il conclut qu'aucune d'entre elles ne paraît posséder le degré d'exactitude nécessaire à une méthode volumétrique. P. T.

Electrodes en aluminium. — M. G. J. HOUGH (*Journ. of Amer. Chem. Soc.*, 1898, p. 302). — Il résulte d'un assez grand nombre d'expériences de l'auteur que l'aluminium peut, dans bien des cas, être utilisé comme électrode.

Il peut être employé comme cathode avec les solutions nitriques : mais, dans ce cas, il n'est pas utilisable comme anode, ni avec des solutions de chlorures ou de sulfates ; car ces deux acides, mis en liberté, l'attaqueraient rapidement.

Si la solution de sulfate ou de chlorure est transformée en oxalate double de potassium ou d'ammonium, ainsi que le recommande Classen, la cathode en aluminium n'est pas altérée.

Elle peut aussi être utilisée dans l'électrolyse des solutions de cyanures, car, quoique l'aluminium soit rapidement attaqué par les solutions chaudes de cyanure ou d'oxalate de potassium, il n'est pas altéré à froid, même en présence de l'action électrolytique.

Cet emploi de l'aluminium en analyse, en remplacement du platine, sera particulièrement bien vu dans les dosages du cuivre par électrolyse.

L'auteur propose aussi l'emploi de l'aluminium recouvert d'une feuille de platine, comme anode. P. T.

Essai de l'aldéhyde formique. — M. C. E. SMITH (*Chemical News*, 25 février 1898, p. 94). — L'auteur, qui a publié une méthode de dosage du formol (modification du procédé à l'ammoniaque de Legler), a passé en revue les principaux modes d'essai de l'aldéhyde formique :

Méthode à l'hydroxylamine. — Cette méthode a été proposée par MM. Brochet et Cambier ; elle est basée sur la réaction du chlorhydrate d'hydroxylamine, qui, en présence du formol, met HCl en liberté.

$$AzH^2OH.HCl + H\ COH = CH^2Az(OH) + HCl + H^2O$$

On dose HCl mis en liberté au moyen d'une solution alcaline $N/10$, en présence d'orangé Poirrier. 1 cc. de soude N/10=0,003 de formol. Il n'est pas nécessaire, pour que la réaction soit régulière, que le chlorhydrate d'hydroxylamine soit en grand excès sur la quantité de formaldéhyde présente, une proportion d'environ 50 p. 100 est suffisante. On se sert d'une solution de chlorhydrate d'hydroxylamine à 2,5 p. 100.

Le temps maxima nécessaire à la réaction est de 8 à 10 minutes.

Cet méthode est très rapide et très exacte, lorsqu'on opère sur des solutions pures de formaldéhyde, mais elle est erronée lorsqu'il existe en présence d'autres aldéhydes et de l'acétone, comme l'a démontré M. G. Romijn.

Méthode à l'iode. — Cette méthode a été proposée par Romijn ; elle est presque identique avec le procédé de Messanger pour le dosage de l'acétone, et elle ne peut être employée lorsque les solutions de formaldéhyde contiennent de l'acétone. Son emploi est restreint aux solutions pures pour en déterminer la concentration, malgré qu'elles puissent contenir de la paraformaldéhyde ; dans ce cas, les résultats trouvés sont très exacts.

A une solution très diluée de formaldéhyde on ajoute un excès d'une solution N/10 d'iode et de la soude ou de la potasse caustique en solution, jusqu'à disparition de toute trace d'iode, ce que l'on reconnaît à la décoloration du liquide. Au bout d'une dizaine de minutes, on ajoute de l'acide dilué, pour remettre en liberté l'iode en excès, que l'on détermine par une solution titrée d'hyposulfite.

Méthode au cyanure. — Cette méthode a aussi été recommandée par Romijn. Elle est basée sur la formation d'un produit d'addition de la formaldéhyde et du cyanure de potassium, duquel le cyanogène peut-être précipité par le nitrate d'argent. Ce dosage nécessite l'emploi de solutions titrées de nitrage d'argent, de cyanure de potassium et de sulfocyanure. Une analyse par ce procédé exige beaucoup plus de soin et d'attention que celles précédemment décrites et ne peut donner de bons résultats qu'entre les mains de personnes très expérimentées.

Méthode à l'alcali. — Elle consiste à chauffer sous pression la formaldéhyde avec de la soude ou de la potasse caustique en solution ; la formaldéhyde est convertie en alcool méthylique et en acide formique :

$$2CH^2O + KOH = CH^3OH + KCO^2H$$

3 gr. de l'échantillon sont placés dans un récipient en verre résistant d'une capacité de 50 cc., avec 25 cc. d'une solution normale de soude ; le récipient est fermé hermétiquement avec un bouchon de caoutchouc que l'on assujettit avec une ficelle ; on l'enveloppe d'un linge et on l'immerge dans un bain-marie que l'on maintient à 100 degrés pendant une demi-heure. Après refroidissement, l'excès de soude est déterminé par une solution normale de SO^4H^2, en présence de phénolphtaléine ; chaque cc. de solution de soude correspond à 0 gr. 060 de formaldéhyde.

Il est nécessaire que la solution à essayer ne contienne ni acétone, ni alcool méthylique, car alors les résultats sont erronés.

Méthode à l'ammoniaque. — Cette méthode a été proposée par Legler ; elle est basée sur la propriété qu'a l'ammoniaque de donner, avec la formaldéhyde, de l'hexaméthylène-diamine :

$$6CH^2O + 4AzH^3 = Az^4(CH^2)^6 + 6\ H^2O$$

Quelques expérimentateurs ont recommandé l'emploi d'une solution normale d'ammoniaque, d'autres une solution décinormale. Divers essais avec l'emploi de cette dernière solution ont été faits par l'auteur ; ils ont prouvé que la réaction demande au moins une heure pour être complète et, de plus, l'acide rosolique employé comme indicateur n'est pas assez sensible en présence de l'hexaméthylènediamine, en outre, pour obtenir de bons résultats, il est nécessaire d'avoir une très grande pratique.

Emploi d'une solution normale d'ammoniaque. — 25 cc. de solution normale d'ammoniaque sont placés dans une fiole avec

2 gr. 25 de formaldéhyde. La fiole est fermée avec un verre enduit de vaseline. On laisse réagir pendant 15 minutes, puis on titre l'excès d'ammoniaque avec SO^4H^2 normal et l'acide rosolique comme indicateur. Chaque cc. de solution normale d'ammoniaque correspond à 0 gr. 045 de formol.

Les vases où s'opèrent la réaction doivent être fermés aussi soigneusement que possible pour éviter les pertes d'ammoniaque.

La présence d'alcool méthylique commercial abaisse très légèrement les résultats, mais l'acétone pure et l'alcool méthylique pur n'ont aucune influence. Cette méthode serait donc plus exacte que les précédentes ; la seule inexactitude qu'on peut lui reprocher est la perte d'ammoniaque par volatilisation et l'ennui de retitrer fréquemment la solution normale d'ammoniaque qui change de titre assez rapidement. C'est pourquoi l'auteur à modifié la méthode de façon à éviter l'emploi d'une solution normale d'ammoniaque et à réduire à son minimum la perte d'ammoniaque pendant la manipulation (1). H. C.

Réaction de la morphine et de la codéine. — M. JORISSEN (*Journ. de Pharm. de Liège*, décembre 1897, p. 353). — En étudiant les procédés de recherche de l'aldéhyde formique, l'auteur a fait précédemment remarquer que, si l'on fait agir à la fois, sur certains alcaloïdes, SO^4H^2 et l'aldéhyde formique, on observe des phénomènes de coloration spéciaux, soit à froid, soit à chaud (2). C'est le cas notamment quand on opère sur l'hydrastine, la papavérine, la solanine, la narcotine, la morphine et la codéine.

De très faibles quantités de formol suffisent pour donner, avec SO^4H^2 et la morphine, une coloration pourpre bleuâtre intense, de sorte que cette réaction peut être utilisée pour la recherche de la formaldéhyde.

D'autre part, la formaldéhyde colore fortement les mélanges de SO^4H^2 et de morphine, ne renfermant que des traces de ce dernier alcaloïde et, si l'on dilue convenablement l'acide, on peut, par cette réaction, distinguer la morphine et la codéine des autres alcaloïdes végétaux.

Le mieux est d'employer un mélange de 5 volumes SO^4H^2 pour 1 volume d'eau distillée.

On fait tomber, sur l'alcaloïde à l'état solide, 10 gouttes d'acide à la dilution ci-dessus, puis une goutte de solution de formol. La liqueur prend immédiatement une magnifique coloration pourpre bleuâtre, qui persiste assez longtemps. On peut déceler aisément ainsi un dixième de milligr. de morphine ou de codéine. Dans les mêmes conditions, les autres alcaloïdes ne donnent pas

(1) Voir *Annales de Chimie analytique* 1898, p. 136.
(2) *Annales de Chimie analytique*, 1897, p, 436.

la réaction. La solanine fournit un liquide rouge feu, et la digitaline amorphe se comporte à peu près de la même façon qu'en présence de SO^2H^4 et du brome. X. R.

Recherche de l'huile de coton dans les huiles comestibles. — MM. TORTELLI et RUGGERI (*Moniteur scientifique Quesneville*, mai 1898, p. 335, d'après *Orosi*, 1898, p. 37). — L'auteur a modifié le procédé de Bechi, qui donne, dans certains cas, des indications douteuses ou mêmes erronées. Il opère de la manière suivante :

On verse 5 gr. d'huile dans un petit ballon d'une capacité de 250 cc. et, après avoir ajouté 30 cc. d'une solution alcoolique de potasse (60 gr. de KOH par litre d'alcool à 90°), on le ferme avec un bouchon de liège traversé par un tube de verre de 70 cm. de long, plié à angle obtus et effilé à son extrémité supérieure, et on le place sur un bain-marie dont l'eau est en ébullition.

Au bout de 20 minutes environ, la saponification est accomplie. On ajoute alors 2 ou 3 gouttes de solution de phénolphtaléine, puis, goutte à goutte, une quantité suffisante d'acide acétique à 10 p. 100 pour neutraliser le liquide. On transforme alors le savon alcalin en savon de plomb. Pour cela, on met, dans un verre de Bohême de 500 cc. de capacité, 50 cc. d'une liqueur d'acétate de plomb neutre à 10 p. 100, avec 250 cc. d'eau distillée, et l'on chauffe ; lorsque la liqueur est en ébullition, on y verse tout le contenu du petit ballon, sous forme d'un mince filet liquide, en même temps que l'on agite sans cesse le verre. Cela fait, on le refroidit sous l'eau courante et on l'y maintient en lui donnant un mouvement de rotation pendant 10 minutes, ce qui permet au savon de plomb de se déposer et de se fixer aux parois et sur le fond du récipient ; le liquide devient parfaitement limpide. On jette alors tout ce liquide, et le savon est lavé 3 fois de suite avec 200 cc. environ d'eau chaude (à 60-70 degrés) chaque fois.

On laisse refroidir le verre ; on enlève avec du papier à filtrer les quelques gouttes d'eau adhérentes au savon et au verre ; on y verse 100 cc. d'éther et l'on fait tomber le savon dans un petit flacon ; on lave encore le verre avec 20 cc. d'éther, que l'on verse aussi dans le flacon ; on fixe celui-ci à un condensateur à reflux, et l'on chauffe à une douce ébullition pendant 20 minutes ; après quoi, on plonge le flacon dans l'eau courante (dans la saison chaude on le refroidit avec de l'eau mélangée de glace) et on l'y laisse pendant une demi-heure, temps suffisant pour que l'éther se sépare et paraisse limpide, tandis que, dans le fond du flacon, tout le savon de plomb s'est déposé.

On filtre alors l'éther à travers un double filtre à plis dans un entonnoir à robinet ; on ajoute 60 cc. d'HCl à 10 p. 100 ; on agite fortement, puis on laisse en contact quelques minutes : lorsque la couche éthérée s'est éclaircie et nettement séparée,

on ouvre le robinet, et on laisse écouler la couche sous-jacente avec tout le chlorure de plomb qui s'est formé.

On répète ce traitement avec 60 cc. d'HCl à 10 p. 100, puis une fois avec de l'eau acidulée par HCl ; après quoi, on lave l'éther 2 fois avec de l'eau distillée (50 cc. chaque fois, et en prenant garde de ne pas trop vivement agiter, pour ne pas retarder inutilement la séparation nette des deux couches). On transvase la couche éthérée sur un petit filtre à plis, en recevant le liquide filtré dans un flacon de forme convenable, dans lequel on distille l'éther.

Cela fait, on met dans un tube à essai de 13 cm. de long. sur 2 cm. 1/2 de diamètre :

10 cc. d'alcool éthylique pur à 90 (1).

1 cc. de solution aqueuse d'azotate d'argent à 5 p. 100, que l'on verse dans le petit flacon où se trouve l'extrait éthéré ; on mélange, et on verse alors le tout dans le même tube à essai. On a donc, dans ce tube, un liquide très limpide, de couleur légèrement jaunâtre ; on le plonge dans un bain-marie à 70-80 degrés. Si l'huile examinée ne renferme pas d'huile de coton, le liquide reste absolument inaltéré, très limpide et légèrement jaunâtre, aussi bien après un quart d'heure qu'au bout de plusieurs heures. Si, au contraire, l'huile renferme de l'huile de coton, même en très petite quantité, la réduction commence de suite, augmente rapidement et est complète en quelques minutes.

La réduction est très nette ; après à peine une demi-minute, le liquide prend une teinte jaune rougeâtre, qui devient rouge brun après 1 ou 2 minutes. Au bout de 4 ou 5 minutes, il se produit un trouble violacé, qui va sans cesse en augmentant.

En opérant sur une huile comestible contenant 10 p. 100 d'huile de coton, la réduction se fait en 10 minutes.

L'auteur a vérifié cette réaction avec un très grand nombre d'huiles d'olives pures, de différentes provenances, de différents âges et de divers modes de préparation, sans avoir jamais trace de réduction. Il en a été de même avec des échantillons d'huiles d'arachide, de sésame, de colza et de maïs.

La réaction est encore très nette avec des huiles contenant 1 p. 100 d'huile de coton. X. R.

Recherche de l'huile de sésame dans le beurre et la margarine en présence de matières colorantes artificielles. — M. NEUFELD (*Zeits f. Untersuchung der Nahrungs-*

(1) Pour préparer cet alcool on ajoute à 1 litre d'alcool à 90°, 3 cc. de solution de nitrate d'argent à 5 p. 100 ; on chauffe pendant une heure au réfrigrant ascendant, puis on distille. L'alcool distillé est additionné de permanganate, jusqu'à ce qu'il prenne une coloration rose persistante ; puis on l'abandonne bouché pendant 24 heures. On filtre, on ajoute 2 gr. de potasse caustique pure, on chauffe pendant une heure au réfrigérant ascendant et enfin on distille.

und Genussmittel, 1898, p. 3). — Le procédé de Neufeld consiste à éliminer les matières colorantes artificielles en épuisant le beurre ou la margarine à l'acide de traitements répétés par HCl à la température du bain-mari. L'auteur a imaginé un petit appareil consistant en un tube à essai ordinaire, muni d'un bouchon de caoutchouc à deux trous ; l'un des trous porte un tube recourbé à angle très aigu, dont l'extrémité descend presque au fond du tube à essai, et dont l'autre branche est assez longue pour former siphon. Le second trou est muni d'un bout d'agitateur, qui sert d'obturateur. L'appareil est gradué de 0 à 20, en 5 cc.

On place 10 cc. de matière grasse dans le tube et 10 cc. d'HCl (D=1,25) ; on bouche avec le pouce et on agite fortement pendant une demi-minute. Si l'acide se colore en rouge (présence de matières colorantes azoïques), on place le tube dans un bain-marie à 60 degrés, jusqu'à séparation complète des deux couches. On ferme alors avec le bouchon à deux trous, muni de son tube siphon, en prenant soin que la graisse ne pénètre pas à l'intérieur de celui-ci, et on chauffe ; HCl s'élève dans le tube et se trouve expulsé à l'extérieur. On répètete le traitement avec une nouvelle quantité d'acide, et cela autant de fois qu'il est nécessaire pour l'élimination complète du colorant. Puis on effectue directement dans le tube la réaction colorée pour la recherche de l'huile de sésame. C. F.

Détermination du glucose dans le beurre. — M C. A. CRAMPTON (*Journ. of Amer. Chem. Soc.*, 1898, p. 201).— Dans plusieurs brevets américains, concernant les moyens de conserver le beurre, figure le sucre et le glucose, additionnés de sel, de salpêtre et, dans quelques cas, de carbonate de soude. Le sucre y est ordinairement employé à la dose d'une once pour huit livres.

Le glucose a été employé, durant ces dernières années, spécialement pour les beurres destinés à l'exportation dans les contrées tropicales, en particulier pour les Indes et l'Amérique du Sud. Les exportateurs français emploient de fortes quantités de sel comme agent conservateur. Le borax, l'acide salicylique sont aussi quelquefois employés, mais la méthode la plus efficace, d'après les exportateurs des Etats-Unis, est l'emploi du glucose, additionné d'une quantité modérée de sel.

Le tableau suivant donne la composition de deux beurres ainsi conservés et exportés au Brésil. Le n° 3 donne la composition d'un échantillon dit *beurre rouge* exporté à la Guadeloupe. C'est un composé particulier, fortement coloré et contenant de grandes quantités de sel et de glucose

	N° 1	N° 2	N° 3
	—	—	—
Eau.	16,29	18,93	21,60
Matières azotées (caséine). .	1,19	1,06	0,81

Cendres.	7,00	6,19	15,42
Matières grasses.	72,16	69,67	51,15
Glucose.	3,36	4,15	10,02
Poids spécifique de la matière grasse.	0,9093	0,9090	0,9080
Indice de Kœttstorfer . . .	225,4	225,5	228,1
Indice Reichert-Meissl. . .	27,2	25,4	26,4

Le dosage du glucose ne présente aucune difficulté.

Le beurre est épuisé par l'eau chaude. comme pour le dosage du sel, puis la solution est dosée polarimétriquement et à l'aide de la liqueur de Fehling. Une légère réduction de la liqueur cupropotassique n'indiquerait pas certainement la présence du glucose, car elle pourrait être dûe à un peu de lactose contenu dans le beurre. P. T.

Recherche et dosage de la farine de froment dans la farine de seigle. M. S. WEINWURM (*Zeits. f. Untersuchung Nahrungs-und Genussmittel*, 1898, p. 98). — En faisant digérer pendant une heure avec de l'eau à 63 degrés, de la farine de seigle, celle-ci se dissout presque complètement, et l'examen microscopique n'y décèle plus ou presque plus de grains d'amidon dont la plus grande partie montre à peine un anneau foncé, tandis que les grains d'amidon, de la farine de froment, traités dans les mêmes conditions, tout en se gonflant comme ceux de la farine de seigle, présentent tous au microscope un anneau foncé. C'est sur l'observation de ce fait que l'auteur a basé sa méthode pour rechercher et doser la farine de froment dans la farine de seigle. Voici comment il procède : 2 gr. de la farine à examiner sont mis à digérer pendant 1 heure dans 200 cc. d'eau, à la température de 63 degrés. On prélève ensuite plusieurs gouttes d'égale grosseur, autant que possible, que l'on porte sous le microscope. On examine les préparations, et on y compte les cellules d'amidon à cercle foncé.

On peut ainsi déceler une addition de 5 p. 100 de froment avec une absolue certitude. C. F.

BIBLIOGRAPHIE

Etude sur le chanvre et le lin, sur la fabrication des toiles en usage dans la marine et leurs conditions de recette, par Ch. Durand, pharmacien principal de la marine. — 1 brochure de 44 pages extraite de la *Revue maritime*. — L'auteur a établi, dans cette étude, les conditions que doivent remplir les toiles destinées à la marine militaire et les essais qu'il est utile de leur

faire subir pour en régler l'acceptation. L'étude des divers parements et celle des essais de résistance des tissus secs et humides a donné lieu à de nombreux et intéressants essais, qui ont permis à l'auteur de fixer un mode définitif d'essai des toiles.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Liste des brevets d'invention relatifs à la chimie, demandés en France du 14 décembre 1897 au 19 janvier 1898 (1).

273.404. — 18 décembre 1897. — **Lagache.** — Nouveau procédé de fabrication du sulfate de cuivre, avec récupération des sous-produits.

273.423. — 22 décembre 1897. — **Compagnie Parisienne des couleurs d'aniline.** — Procédé de fabrication de la benzaldéhyde, de l'ortho-nitro-benzaldéhyde et de la para-nitrobenzaldéhyde.

273.509. — 27 décembre 1897. — **Plater Syberg.** — Procédé d'extraction de l'acide acétique et de ses sels alcalins.

273.734. — 3 janvier 1898. — **Manufacture Lyonnaise de matières colorantes.** — Procédé pour la production d'acides dinitro et diamido-phénylnaphtylaminesulfoniques et phénylamidonaphtolsulfoniques.

273.830. — 6 janvier 1898. — **Manufacture Lyonnaise de matières colorantes.** — Procédé pour la production de la phloroglucine.

274.190. — 19 janvier 1898. — **Société Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer et C°.** — Procédé pour la production d'albumoses.

(1) Communication de MM. Marillier et Robelet, Office international pour l'obtention des brevets d'invention en France et à l'étranger, 42, boulevard Bonne-Nouvelle, Paris.

La prochaine conférence de l'Association des chimistes s'intéressant à l'industrie des cuirs et peaux aura lieu à Freiberg (Saxe) les 18, 19 et 20 juillet.

Les mémoires doivent être adressés à M. Parker, Herold's Institute, Drummond road, Bermondsey S. E. Angleterre.

Le Gérant : C. CRINON.

Laval. — Imprimerie Parisienne L. BARNÉOUD et Cie, 8, rue Ricordaine.



TRAVAUX ORIGINAUX

Falsification des huiles comestibles ; recherche des huiles de coton et de sésame

Par M. Ferdinand Jean.

MM. Tortelli et Ruggeri ont constaté (1) que le corps réducteur du nitrate d'argent qui caractérise l'huile de coton, par le procédé Becchi, se trouve dans les acides gras liquides de l'huile de coton, et ils ont modifié le procédé Becchi, ainsi que celui préconisé par M. Milliau. A cet effet, ils ont opéré la séparation des acides gras liquides par épuisement du savon de plomb au moyen de l'éther, suivant la méthode qui a été rapportée dans les *Annales de Chimie analytique* (1), méthode qui a pour résultat de rendre la recherche de l'huile de coton en mélange avec d'autres huiles plus certaine et sensible au point de permettre de déceler 1 p. 100 d'huile de coton.

Nous avons reconnu, comme l'ont fait MM. Tortelli et Ruggeri, que le corps réducteur du nitrate d'argent réside exclusivement dans les acides gras liquides de l'huile de coton et qu'il en est de même pour le corps chromogène qui permet de caractériser l'huile de sésame par la coloration groseille que produit l'acide chlorydrique sucré ou l'acide chlorhydrique additionné de furfurol.

Le *Journal de pharmacie et de chimie* du 1er mai 1898, en publiant la méthode de MM. Tortelli et Ruggeri, fait observer que la méthode n'est pas aussi certaine que le procédé Halphen, pour la recherche de l'huile de coton, attendu que certaines huiles, notamment l'huile de lin, renferment des impuretés qui peuvent réduire le nitrate d'argent, comme le fait l'huile de coton.

MM. Tortelli et Ruggeri s'élèvent contre cette observation et maintiennent que leur procédé est applicable dans tous les cas, même en présence de l'huile de lin.

Bien que le procédé Halphen fournisse, avec l'huile de coton, une réaction très caractéristique, nous estimons que l'essai par le nitrate d'argent, effectué, soit sur les acides gras de l'huile, soit sur les acides gras liquides préparés par la méthode Halphen, soit sur les acides gras liquides préparés par la méthode Tortelli et Ruggeri, devra toujours être employé comme contrôle en cas

(1) *Annales de Chimie analytique*, juin, 1898, p. 212.

de résultat négatif par le procédé Halphen, parce que cet essai est beaucoup plus sensible que la réaction d'Halphen, qui n'accuse que 5 p. 100 d'huile de coton, ce qui n'est pas toujours suffisant pour déceler certaines falsifications.

Les fraudeurs habiles font, en effet, des coupages, non plus avec une seule espèce d'huile, mais avec un mélange de plusieurs huiles, de façon à rendre la constatation de la fraude beaucoup plus difficile. Ainsi, un mélange à parties égales d'œillette, de coton, de sésame et d'arachide, est fréquemment employé à la dose de 8 à 10 p. 100 pour falsifier l'huile d'olive. Dans ces conditions, l'huile fraudée ne renferme que 2 p. 100 de chaque sorte d'huile; leur caractérisation devient alors impossible, attendu que chaque huile se trouve contenue dans le mélange dans des proportions inférieures à celles que décèle la limite de sensibilité des réactifs.

La densité et la déviation à l'oléoréfractomètre peuvent mettre sur la voie de cette falsification, puisque toutes les huiles de graines fournissent une déviation plus élevée que celle de l'huile d'olive, qui n'est que de 1°, alors que celle de l'œillette est + 29°, celle du coton + 20°, celle du sésame + 18°, celle de l'arachide + 5°. Une huile fraudée avec 8 à 10 p. 100 d'un mélange de plusieurs huiles de graines donnera donc une déviation supérieure à 1°, c'est-à-dire anormale pour l'huile d'olive pure.

S'il est toujours prudent d'effectuer, comme l'a conseillé M. Milliau, la recherche du coton et du sésame sur les acides gras, afin de se mettre à l'abri des erreurs que peuvent occasionner les impuretés de certaines huiles, on peut, en présence du procédé indiqué par MM. Tortelli et Ruggeri, se demander si les précautions spécifiées si minutieusement dans les divers Bulletins du ministère de l'agriculture, dans les rapports concernant les falsifications des huiles et des graines comestibles, pour l'obtention des acides gras destinés à la recherche du coton et du sésame, sont justifiées.

Le mode opératoire recommandé par les rapporteurs, MM. Muntz, Durand et Milliau, spécifie « qu'il est très important « d'opérer sur les acides gras émulsionnés et non fondus; car on « constate que des lavages répétés éliminent tous les produits al- « déhydiques qui déterminent la réaction », c'est-à-dire la réduction du nitrate d'argent.

Si la réduction du nitrate d'argent par l'huile de coton est due à des corps aldéhydiques solubles dans l'eau, on ne s'explique pas que le procédé Tortelli et Ruggeri puisse être efficace ; en effet, dans ce procédé, le savon de plomb est lavé avec 500 cc. d'eau bouillante, et les acides gras, mis en liberté, sont à leur tour lavés

avec 120 cc. d'acide chlorhydrique à 10 p. 100, puis encore lavés à l'eau acidulée, puis à l'eau distillée. Il semble donc que, dans ces conditions, tous les corps aldéhydiques auraient dû être éliminés par les lavages et que la recherche de l'huile de coton devrait toujours fournir des résultats négatifs, alors qu'au contraire MM. Tortelli et Ruggeri affirment que leur procédé permet de découvrir 1 p. 100 d'huile de coton en mélange avec d'autres huiles.

Pour notre part, en saponifiant dans une capsule, par la soude et l'alcool, des huiles de coton et de sésame pures, et en précipitant le savon par le sel marin, nous n'avons jamais pu obtenir, avec l'eau distillée du savon, la réaction caractéristique du coton et du sésame. Il en a été de même en décomposant la solution du savon, dans une boule à séparation, par de l'acide dilué, en présence de l'éther de pétrole.

Même après des lavages répétés de l'éther tenant les acides gras en dissolution, les acides gras, laissés par l'évaporation de l'éther, ont donné nettement les réactions du sésame et celles du coton par le procédé Becchi et par le procédé Halphen.

L'éther de pétrole dissout donc, en même temps que les acides gras, le corps réducteur de l'huile de coton et le corps chromogène de l'huile de sésame, et le lavage de l'éther est sans action sur les corps. Il semble donc qu'on peut, en décomposant la solution de savon, dans une boule à séparation, au moyen d'acide dilué, en présence de l'éther de pétrole, éliminer, par lavage à l'eau, les impuretés, sans craindre d'entraîner en même temps, comme dans le procédé recommandé par M. Muntz, les corps qui permettent de caractériser l'huile de sésame et l'huile de coton.

Comme, en somme, les huiles d'olive et de graines ne renferment que 7 à 9 p. 100 d'acides gras concrets, la séparation de ces acides des acides gras liquides, soit par le procédé Tortelli et Ruggeri, soit par l'oxyde de zinc qu'indique M. Halphen, ne peut pas avoir pour résultat de concentrer, d'une façon bien efficace, le corps réducteur et le corps chromogène dans les acides gras liquides ; aussi, nous estimons que la recherche du coton et du sésame, effectuée sur la totalité des acides gras mis en liberté en présence de l'éther de pétrole, comme nous venons de l'indiquer, est beaucoup plus simple et plus rapide et conduit à des résultats tout aussi satisfaisants.

Dosage de l'huile d'arachide en mélange avec d'autres huiles

Par M. Ferdinand Jean.

En opérant, d'après la méthode Renard, le dosage de l'huile d'arachide sur 10 gr. d'huile contenant, par exemple, 30 p. 100 d'huile d'arachide, on devrait obtenir 0 gr. 136 d'acide arachidique; mais, comme la solubilité de l'acide arachidique dans l'alcool à 90° à 15 degrés est de 0 gr. 25 et qu'on emploie, pour le dosage, au moins 70 cc. d'alcool à 90°, pouvant, par conséquent, tenir 0 gr. 175 d'acide arachidique en solution, on n'obtient qu'un résultat négatif, puisque la solubilité correspond à 38 p. 100 d'arachide, alors que le mélange n'en contient que 30 p. 100.

Ce procédé ne permet donc pas de doser l'huile d'arachide en toutes proportions dans les mélanges d'huiles. Le procédé suivant, basé sur la précipitation de l'arachidate de potasse, réaction indiquée par M. Ch. Girard, et plus récemment par M. Blarez, pour la recherche qualitative de l'huile d'arachide, permet de déterminer quantitativement l'huile d'arachide en mélange avec d'autres huiles.

Notre procédé consiste à saponifier, dans une capsule en tôle émaillée de 200 cc., 10 gr. d'huile ; on chauffe l'huile vers 110 degrés ; puis on y incorpore, d'un seul coup, un mélange formé de 3 gr. de potasse pure, dissous dans 4 cc. d'eau et dans 5 cc. d'alcool à 36° ; on agite avec une spatule en métal, et on laisse sur le feu, jusqu'à ce que le savon soit sec. Après refroidissement, on détache le savon de la capsule, et on le passe dans une fiole conique de 200 cc. ; on ajoute 100 cc. d'alcool à 36°, saturé d'arachidate de potasse à 12 degrés, que l'on filtre au moment de l'emploi.

La fiole est raccordée à un réfrigérant à reflux et chauffée au bain-marie, jusqu'à dissolution complète du savon ; puis, on laisse refroidir. La fiole est alors détachée du réfrigérant et abandonnée pendant douze heures dans un lieu frais à 15 degrés.

Après ce laps de temps, on passe le liquide alcoolique sur un filtre à plis, pour recueillir le précipité non adhérent aux parois de la fiole ; puis on essore le filtre entre des doubles de papier à filtre.

A l'aide d'une spatule ou d'un couteau en platine, on détache le précipité du filtre, et on le fait repasser dans la fiole conique, dans laquelle on ajoute 100 nouveaux centimètres cubes d'alcool saturé d'arachidate de potasse ; et l'on chauffe pendant quelques

instants au bain-marie, avec réfrigérant à reflux, pour dissoudre le premier précipité d'arachidate de potasse ; puis on laisse déposer à 15 degrés pendant douze heures, après lesquelles on filtre la liqueur alcoolique sur un filtre à plis. Lorsque l'alcool est bien egoutté, on essore le filtre entre des doubles de papier à filtre ; on en détache le précipité, que l'on passe dans la fiole conique, et on ajoute 50 cc. d'eau bouillante, additionnée d'acide chlorhydrique, et on porte à l'ébullition pour mettre l'acide arachidique en liberté.

On passe alors le tout dans une boule à séparation, dans laquelle on ajoute aussi 10 cc. d'éther de pétrole ; on rince la fiole avec de l'éther de pétrole, que l'on verse ensuite dans la boule ; on agite l'éther avec la solution acide, en retournant plusieurs fois la boule à séparation, et, lorsque l'éther est bien séparé, on soutire le liquide acide ; on lave l'éther avec de l'eau distillée tiède ; on soutire avec soin l'eau de lavage, et l'on transvase l'éther dans une capsule de verre tarée (7 centim. de diamètre, 2 centim. de hauteur) et l'on évapore le tout à l'étuve à 100 degrés ; puis on pèse l'acide arachidique.

L'huile d'arachide comestible contenant en moyenne 55 p. 100 d'acide arachidique ; il est facile de calculer la proportion d'huile d'arachide contenue dans le mélange, d'après le poids d'acide arachidique fourni par le dosage.

On vérifie le point de fusion de l'acide arachidique, qui doit être d'au moins 72 degrés, le point de fusion initial étant aux environs de 71 degrés.

Sur une nouvelle trompe soufflante.

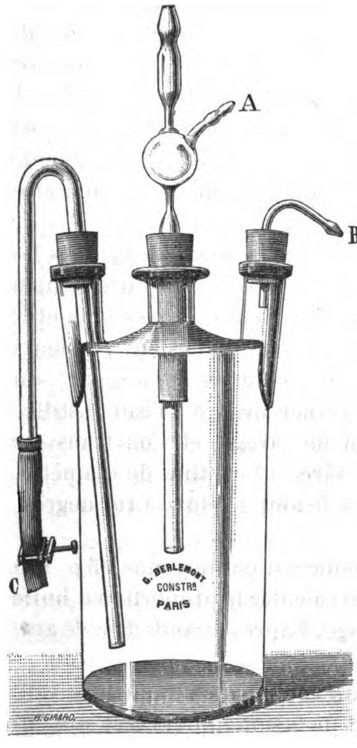
De MM. Bourcet et Berlemont.

Ce nouvel appareil est destiné à remplacer les trompes métalliques dont le prix très élevé, la marche inconstante et le fort débit d'eau étaient autant d'obstacles à leur usage courant dans les laboratoires.

Cette nouvelle trompe à eau, de construction assez simple pour être réalisée par chacun, présente les avantages suivants : elle fonctionne avec une faible pression (10 à 12 m.), ne débite que 300 litres d'eau à l'heure et est susceptible d'actionner facilement un chalumeau de laboratoire, de fournir de l'air comprimé sous la pression de 50 centimètres de mercure avec la pression d'eau indiquée. Elle peut, en outre, servir comme pompe aspirante pour faire des barbottages, évaporations rapides en courant d'air, etc.

Son prix peu élevé, sa faible dépense en eau et le peu d'espace

qu'elle occupe en font un instrument très pratique pour tous les laboratoires.



Description. — La trompe est reliée par sa partie supérieure avec le robinet d'eau, et sa partie inférieure est montée sur la tubulure centrale d'un flacon à trois ouvertures ; la tubulure A sert pour l'aspiration de l'air, et B pour la sortie de l'air comprimé. A la troisième tubulure est adapté un siphon C, dont on règle le débit au moyen d'une pince à vis agissant sur un tube de caoutchouc.

Ce débit doit être réglé de telle sorte que le niveau de l'eau dans le flacon se maintienne environ au tiers inférieur.

Nous avons ajouté ensuite un tube de sûreté à mercure, non représenté sur la figure, placé sur la tubulure B et destiné à éviter un excès de pression dans le cas où l'on fermerait la sortie d'air sans arrêter l'eau.

Dosage des acides fixes et volatils des vins

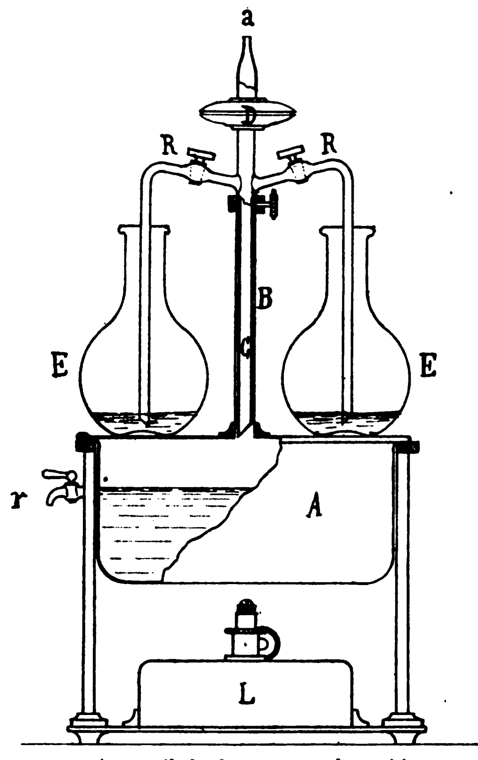
Par MM. X. Rocques et G. Sellier.

Les acides qui font partie de la constitution normale des vins en sont un des éléments importants, dont l'œnologue a grand intérêt à connaître la nature aussi bien que la proportion.

Ces acides peuvent se classer en deux groupes : les acides fixes, dont les acides tartrique et malique constituent la majeure partie, et qui proviennent du raisin ; et les acides volatils, dans lesquels domine l'acide acétique, qui ne préexistent pas dans le fruit et sont le produit de fermentations normales ou, plus souvent, accidentelles.

Dans les vins français, bien constitués et sains, l'acidité est due surtout aux acides fixes, les acides volatils ne formant guère que le dixième de l'acidité totale ; mais, dans les vins exotiques, dans les vins d'Algérie et de Tunisie notamment, cette proportion

s'élève beaucoup ; elle atteint et dépasse même le quart de l'acidité totale, sans que ces vins puissent être, pour cela, considérés comme anormaux.



Appareil de dosage pour les acides.

On conçoit donc que les dosages des acides fixes et volatils puissent fournir à l'œnologue des indications fort utiles. A notre avis, ces dosages sont indispensables dans un grand nombre de cas, pour porter un jugement sur la nature d'un vin et sur les altérations qu'il a pu subir.

Les procédés qui peuvent être mis en pratique pour effectuer ces déterminations sont, en principe, de la plus grande simplicité. Ils peuvent se classer en deux groupes :

1° Procédés par *distillation*, dans lesquels le vin est distillé soit directement, soit dans un courant de vapeur d'eau. Le produit distillé, contenant les acides volatils, est titré au moyen d'une liqueur alcaline, ce qui permet de calculer *directement* la teneur en acides volatils.

2° Procédés par *évaporation*, dans lesquels on chasse par évaporation les acides volatils. Il ne reste dans le résidu que les acides fixes. On titre ceux-ci ; et, par *différence* avec les acides totaux, dosés sur une autre prise d'essai du vin, on obtient la teneur en acides volatils.

Nous n'entrerons pas dans la description de ces divers procédés, nous bornant à présenter quelques observations au sujet de leur application dans la pratique. A ce point de vue, les procédés par évaporation à froid, soit dans le vide (Laboratoire municipal), soit dans l'air sec, à la pression ordinaire (Magnier de

la Source) présentent le grave inconvénient d'exiger 4 ou 5 jours. L'évaporation à chaud (Muller) est rapide, mais son application est si délicate qu'elle ne saurait, à notre avis, être conseillée. Quant aux procédés par distillation, ils sont bien plus rapides, mais ils exigent la mise en œuvre d'appareils complexes et délicats à régler.

Aussi avons-nous été amenés à rechercher un procédé simple et pratique qui pût être employé, non seulement par des œnologues de profession, mais aussi par des viticulteurs et des négociants. L'extraction des acides volatils par un courant de vapeur d'eau et le titrage acidimétrique du résidu nous ont paru pouvoir réaliser les conditions désirables.

L'appareil suivant, auquel nous nous sommes arrêtés, permet de doser rapidement les acides fixes dans les vins et d'obtenir l'acidité due aux acides volatils, par différence avec l'acidité totale, en titrant les acides fixes après entraînement de l'acide acétique par un courant de vapeur d'eau.

Il se compose d'une chaudière cylindrique A, chauffée par une lampe à alcool L ou un bec de gaz ; cette chaudière, d'une capacité totale de 1 litre et demi, contient 1 litre d'eau, facilement mesuré par le robinet purgeur *r* placé sur le côté à hauteur convenable. A la partie centrale du couvercle plat, est soudé un tube *b*, dans lequel coulisse à frottement doux le tube central C, percé à son sommet *a* d'un trou capillaire destiné à laisser échapper l'excès de vapeur d'eau. Au-dessous du bouton en bois D, permettant la manœuvre de ce tube, sont soudés 4 robinets R, terminés par des tubes en étain formant plongeurs dans les ballons E qui reposent sur le couvercle de la chaudière.

Après avoir mis dans les ballons 10 cc. de vin, on fait descendre la partie supérieure de l'appareil dans le tube central et les quatre ballons, après avoir eu soin de fermer les robinets des barboteurs. Lorsqu'on voit s'échapper en *a* l'excès de vapeur produit par l'ébullition de l'eau dans la chaudière, on ouvre successivement chaque robinet et on laisse passer le courant de vapeur dans les ballons pendant au moins trois quarts d'heure. On relève alors les tubes barboteurs jusqu'à la naissance du col des ballons, et on lave avec un jet de pissette l'extérieur des tubes pendant que la vapeur en lave l'intérieur ; au bout de cinq minutes environ, on ferme les robinets et on éteint la lampe.

Il ne reste plus alors qu'à titrer les acides fixes contenus dans les ballons, avec une solution décinormale de soude, en présence de la phénol-phtaléine. La différence entre cette acidité et l'acidité totale trouvée précédemment donne celle due aux acides vola-

tils. Il est bon de remarquer que la fin de la réaction est assez difficile à saisir dans les premiers dosages ; car, par suite de l'action prolongée de la chaleur, la matière colorante s'est légèrement altérée et ne vire plus au vert franc, mais au marron verdâtre. Cependant l'apparition de la couleur violette due à la phtaléine est nette et très appréciable après quelques exercices.

La disposition même de l'appareil le rend d'un emploi facile, et il n'exige aucune surveillance une fois bien réglé. Les ballons étant chauffés par conductibilité, la condensation de la vapeur est relativement faible, de sorte qu'à la fin de l'opération, le volume du liquide à titrer ne gêne pas la netteté du dosage. Il n'est d'ailleurs pas nécessaire d'exagérer la vitesse du courant de vapeur, l'entraînement de l'acide acétique étant plutôt fonction du temps de chauffe que du volume de vapeur mis en contact. En marche régulière, lorsque les quatre ballons fonctionnent, on doit vaporiser environ 400 à 450 cc. d'eau dans la chaudière pendant une heure de marche.



Nous avons essayé comparativement le procédé ci-dessus avec les procédés par distillation et par évaporation, et nous avons trouvé que les résultats donnés par ces divers procédés avaient une concordance suffisante pour la pratique. On obtient assez fréquemment des teneurs un peu plus élevées en acides volatils en employant les méthodes par évaporation, mais les écarts ne dépassent pas 0,1 par litre.

Quel que soit le procédé de dosage employé, on sait qu'il ne donne pas la totalité des acides volatils quand ceux-ci ont été partiellement saturés, quand, par exemple, on a voulu « dépiquer » le vin en l'additionnant de tartrate neutre de potasse ou même de potasse caustique. Il faut, dans ce cas, ajouter au vin une quantité exactement titrée d'acide tartrique, qui a pour but de saturer ces alcalis et de déplacer les acides volatils, et tenir compte, dans le titrage définitif, de cette addition d'acide.

Quelle est la quantité d'acides volatils que l'on trouve normalement dans les vins et quelle est la limite au delà de laquelle on doit considérer les vins comme altérés ? Si les œnologues ne paraissent pas s'être mis d'accord sur ce point, cela tient à ce que le dosage des acides volatils ne se faisait pas, jusqu'ici, d'une manière courante, et à ce que, par conséquent, les documents analytiques ne forment pas un ensemble aussi considérable que pour certains autres éléments des vins. M. Jay (1) a constaté que des

(1) *Bulletin de la Société chimique de Paris*, 1895, t. XIII, p. 642.

vins français et espagnols *bien faits* contenaient de 0,38 à 0,40 par litre d'acides volatils évalués en acide sulfurique monohydraté. Pour des vins algériens, cette dose a varié de 1,30 à 1,60 et a dépassé ce dernier chiffre. M. Burcker (1), en analysant un certain nombre de vins, a trouvé que la dose maxima des acides volatils était de 0,70 pour les vins de France et de 1,60 pour les vins de Tunisie et d'Algérie.

Il ne paraît ni facile ni logique d'appliquer à tous les vins la même règle et de fixer une dose maxima unique au delà de laquelle tous les vins pourraient être déclarés trop chargés en acides volatils et, par conséquent, altérés. Il faut, au contraire, tenir compte de l'origine du vin et de sa nature. D'une manière générale, on peut admettre comme normale la teneur de 1 gramme par litre pour les acides volatils, exprimés en acide sulfurique monohydraté. Quand la teneur dépasse 1 gr. 50, on peut la considérer comme exagérée, sauf cependant quand il s'agit de vins algériens et tunisiens. Enfin, la teneur de 2 grammes par litre doit être considérée comme une limite maxima qui ne devrait pas être dépassée.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Caractérisation de l'ammoniaque dans un gaz. — M. DENIGÈS (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* de mars 1898.) Le réactif de Nessler (iodure mercurico-potassique), qui prend, avec l'ammoniaque, une coloration rouge kermès, permet de reconnaître la présence de cet alcali dans une atmosphère gazeuse ; mais cette réaction perd sa spécificité lorsque le gaz contient des amines de la série grasse, comme la monoéthylamine et la monométhylamine, qui donnent, avec le même réactif, des précipités colorés ; avec les amines secondaires, telles que l'amine méthylique et l'amine éthylique, on obtient des combinaisons mercuriques insolubles.

M. Denigès propose une réaction vraiment spécifique de l'ammoniaque : cette réaction consiste à plonger, dans l'atmosphère gazeuse à essayer, l'extrémité d'un agitateur de verre imbibée d'hypobromite de soude; au contact du gaz ammoniacal, la portion mouillée de l'agitateur laisse dégager une multitude de bulles gazeuses d'azote, dont l'ensemble forme comme une gaine blanchâtre, et l'hypobromite se décolore.

(1) *Bulletin de la Société chimique de Paris*, 1895, t. XIII, p. 644.

Avec l'hypobromite, les amines grasses primaires donnent un précipité jaunâtre, tandis que les autres amines grasses ne donnent lieu à aucun phénomène appréciable.

M. Denigès signale deux autres réactions qui permettent de reconnaître l'ammoniaque, mais qui sont communes aux amines de la série grasse ; la première est la réaction renversée du formol ; on la réalise en portant une goutte de formol au contact des vapeurs ammoniacales, puis en la plongeant dans l'eau bromée acidulée par une goutte d'acide acétique ; on obtient un trouble ou un précipité résultant de la formation d'un dérivé bromé de l'hexaméthylène-tétramine.

L'autre réaction est basée sur la coloration carmin que prend, au contact du gaz ammoniac, une goutte de solution aqueuse d'hématoxyline ou de bois de campêche.

Dosage de l'acide phosphorique dans les superphosphates. — M. LÉO VIGNON (*Comptes rendus* du 23 mai 1898 p. 1522). — D'après les recherches de M. Léo Vignon, lorsqu'on épuise par l'eau un superphosphate, qu'on traite ensuite le résidu par la solution de citrate d'ammoniaque, et qu'on dose séparément l'acide phosphorique, à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, dans chacune des deux solutions obtenues, on obtient des résultats inférieurs à ceux qu'on obtient en mêlant les deux solutions et en dosant l'acide phosphorique sur le mélange. C'est sur la portion soluble dans le citrate que porte la différence, et cela résulte de ce que, dans le mélange eau et citrate, le phosphate ammoniaco-magnésien, en raison de sa masse, a plus de tendance à se déposer intégralement que dans le citrate seul, qui est toujours peu riche en acide phosphorique.

Ainsi un superphosphate d'os a donné 14 gr. 32 d'acide phosphorique soluble dans l'eau ; le liquide résultant du traitement par le citrate a donné 0 gr. 77 après huit heures de repos, et 1 gr. 08 après quinze heures. Si l'on dose l'acide sur le mélange eau et citrate, on a un total de 17 gr. 79, soit, après avoir retranché 14 gr. 32, 3 gr. 47 pour la portion soluble dans le citrate.

M. Léon Vignon propose donc, lorsqu'il s'agit de déterminer la valeur d'un superphosphate ou d'un engrais, de doser l'acide phosphorique dans la solution contenant l'acide soluble dans l'eau, de doser ensuite l'acide phosphorique dans le mélange eau et citrate, et de retrancher le premier chiffre obtenu du deuxième, ce qui donne la quantité d'acide soluble dans le citrate d'ammoniaque.

Analyse des superphosphates d'os. — M. POQUILLON (*Moniteur scientifique*, juin 1898, p. 408). — L'auteur s'est proposé de chercher le moyen de différencier les superphosphates

d'os des superphosphates minéraux. Le seul criterium auquel on se rapporte est le dosage de l'azote. Mais ce dosage ne permet pas de déceler les fraudes. On peut, en effet, ajouter une matière azotée à un superphosphate minéral ou de cendres d'os pour le faire passer pour un superphosphate d'os.

Pour écarter cette fraude, l'auteur propose de doser la quantité de corps gras soluble dans le sulfure de carbone ou la benzine, et de calculer le rapport entre ce nombre et celui de l'acide phosphorique. Ce rapport est à peu près fixe dans les superphosphates d'os.

On sait que les os verts sont toujours dégraissés avant d'être convertis en superphosphates ; ce dégraissage se fait, soit à l'eau, soit à la benzine. Or, même quand les os ont été dégraissés à la benzine, l'acide employé pour la transformation en superphosphate met en liberté des corps gras qui se dissolvent par un nouveau traitement au sulfure de carbone.

Quand, au lieu d'os dégraissés à la benzine, on emploie des os dégraissés à l'eau, on trouve, en plus, la matière grasse que l'eau a laissée dans les os.

Voici quel est le rapport que l'on trouve dans les superphosphates d'os entre l'acide phosphorique et la matière grasse :

Pour 100 d'acide phosphorique, Ph^2O^5, on trouve 12 de matières grasses dans les superphosphates d'os non dégraissés, que l'on appelle aussi « os dissous » ; 10 à 12 de matières grasses pour les superphosphates d'os verts ou dégélatinés, provenant d'os dégraissés à l'eau ; enfin, la proportion de 6,5 de matières grasses p. 100 de Ph^2O^5 est la caractéristique des superphosphates d'os dégraissés à la benzine.

Au point de vue de la fraude, on peut se demander si l'on ne pourrait pas trouver une matière azotée qui, ajoutée à un superphosphate minéral, lui fournirait, en même temps que l'azote, la matière grasse pour donner le rapport caractéristique 10 à 12. Pour s'en rendre compte, l'auteur a dosé les matières grasses dans les matières azotées usuelles (corne verte, corne torrefiée, sang desséché, cuir torrefié), et il a ainsi acquis la conviction que l'emploi de ces matières ne serait pas possible.

En effet, un superphosphate d'os renfermant 16 à 18 p. 100 d'acide phosphorique renferme 0,75 à 1 p. 100 d'azote. Si l'on prend la matière azotée la plus grasse, le cuir torrefié, qui renferme 10,14 de matière grasse p. 100 d'azote, on voit que, pour obtenir 0,75 d'azote, on n'introduira que 0,076 de matière grasse, tandis que le superphosphate d'os en renferme 1,76. On ne pourrait donc obtenir un superphosphate dosant à la fois 0,75 d'azote et 1,76 de matière grasse qu'en employant des matières azotées exceptionnelles ou en ajoutant des corps gras : mais il serait bien difficile de mélanger une si faible quantité de ceux-ci d'une manière homogène. X. R.

Recherche des sulfocyanures dans les eaux potables. M. BOURIEZ (*Union pharmaceutique* du 15 février 1898). — Les sulfocyanures se trouvant constamment dans les produits de distillation de la houille, on se base sur leur présence pour caractériser la contamination des eaux potables par le gaz d'éclairage.

Pour cela, on évapore une certaine quantité d'eau jusqu'à réduction à un très faible volume, et on traite le résidu par le perchlorure de fer, qui donne, s'il existe un sulfocyanure dans la liqueur, une coloration rouge sang, résistant à l'acide chlorhydrique et communiquant une teinte rouge carmin à l'éther avec lequel est agitée la solution.

La coloration rouge que donne le perchlorure de fer pouvant se produire avec d'autres corps que les sulfocyanures, on doit considérer la coloration communiquée à l'éther comme constituant une réaction caractéristique; mais il est bon de savoir que, si l'on ne s'entoure pas de certaines précautions, il peut arriver qu'avec des solutions contenant incontestablement des sulfocyanures, cette coloration de l'éther peut ne pas se produire ; cette absence de coloration a lieu lorsqu'on a ajouté un excès de perchlorure de fer, ou bien lorsque la solution contient des traces d'acide chlorhydrique ou de chlore libre.

Si l'on ajoute que, dans bien des cas, le produit de l'évaporation de certaines eaux contaminées par le gaz d'éclairage ne se colore en rouge qu'après addition d'HCl, on comprend qu'il soit nécessaire d'opérer avec les plus grands soins pour éviter les insuccès.

M. Bouriez propose donc de suivre la marche suivante : opérer sur 5 à 10 litres d'eau, qu'on évapore jusqu'à réduction à 15 cc., filtrer le résidu et le répartir en trois tubes, dont le premier contient 1 goutte de solution officinale de perchlorure de fer diluée au dixième, tandis que le deuxième contient 2 gouttes et le troisième 3 gouttes; quelle que soit la coloration du mélange, on ajoute dans chaque tube un même volume d'éther. Si, après agitation, l'éther se colore en rouge carmin dans l'un des tubes, on peut conclure à la présence des sulfocyanures dans l'eau; sinon, il faut, avant de conclure à leur absence, s'assurer que la coloration n'apparaît pas sous l'influence de HCl au 1/10e, versé goutte à goutte dans chaque tube, et en agitant après chaque addition.

Réactions de quelques métaux du groupe du fer en milieu glycériné. — M. DENIGÈS (*Bull. de la Soc. de pharm. de Bordeaux,* avril 1898, p. 97) — L'auteur a utilisé la propriété qu'ont les sels du groupe du fer de ne pas être précipitables par les alcalis en milieu glycériné, et il effectue les réactions sur le liquide glycériné.

La solution de glycérine employée par l'auteur renferme 1 volume de glycérine commerciale et 2 volumes d'eau.

Réactions du manganèse. — I. La solution d'un sel de manganèse est mélangée de 3 volumes de glycérine, et additionnée d'un peu d'hypobromite de soude (1). En moins d'une demi-minute, le mélange prend une teinte rouge intense, s'affaiblissant à chaud et reparaissant par addition du réactif. La présence des autres métaux du groupe du fer ne gêne en rien cette réaction. La coloration obtenue est due au suroxyde manganèse, qui, en milieu aqueux, se serait précipité sous forme d'un produit rouge très foncé.

Une ébullition prolongée solubilise ce suroxyde, si l'hypobromite est en excès, et fournit une solution de permanganate, qui, filtrée après dilution s'il y a lieu, donne une coloration vert intense.

II. La solution saline est additionnée de 3 volumes de glycérine et de 1 volume de lessive de soude. On verse une partie de ce mélange dans un tube, contenant déjà 1 cc. d'azotate d'argent à 2 p. 100 et 1 cc. de soude ; au bout de peu d'instants, on obtient une teinte brune, suivie d'une coloration noire, puis d'un précipité. Cette réaction n'est mise en défaut qu'en présence des aldéhydes, de l'hydroxylamine et de la phénylhydrazine, qui donnent, comme le manganèse, une teinte brune.

Réactions du cobalt. — I. En milieu glycériné, les solutions de cobalt donnent, avec l'hypobromite, une coloration vert feuille morte ; elle est masquée à chaud par la teinte rouge du manganèse, à moins que le cobalt ne soit en excès.

II. Une solution de cobalt est additionnée d'un excès d'ammoniaque ; on porte à l'ébullition, on ajoute de la glycérine et de la lessive de soude ; une coloration bleue intense se produit ; elle ne change pas à l'ébullition, si le cobalt n'est pas accompagné de certains métaux du même groupe.

Cette réaction n'est pas gênée par la présence des sels de nickel, mais elle apparaît mal en présence du fer, du manganèse et de l'uranium.

Réaction du nickel.— Les sels de nickel, additionnés d'ammoniaque, portés à l'ébullition, puis mélangés de glycérine et de soude, fournissent, à l'ébullition, un trouble, puis un précipité.

Recherche du cobalt et du nickel mélangés. — Le mélange provenant de la dissolution des sulfures de ces métaux par HCl est additionné, dans un tube, de son volume d'ammoniaque, porté à l'ébullition, et additionné de 2 volumes de glycérine et de 1 volume de soude. Une coloration bleue indique la présence du cobalt ; on porte à ébullition et il se produit un précipité en présence du nickel.

1) Brome 5 cc., lessive de soude 50 cc., eau 100 cc.

Recherche du cobalt, du nickel et du manganèse en présence des autres métaux du groupe. — Le mélange des solutions salines de ces métaux est divisé en 2 parts : *a* et *b*. A la portion *a*, on ajoute 3 volumes de glycérine, 1 volume de soude et on divise à nouveau en 2 parties *a'* et *b'*. On additionne *a'* de quelques gouttes d'hypobromite ; une coloration rougeâtre, s'atténuant à chaud et reparaissant par addition de réactif, indique la présence du manganèse.

On verse *b'* dans un mélange d'azotate d'argent, d'ammoniaque et de soude ; une coloration suivie d'un précipité noir indique la présence du manganèse.

b est additionnée de son volume d'ammoniaque ; on fait bouillir, on filtre, on ajoute au filtrat 2 volumes de glycérine et 1 de soude ; une coloration bleue indique la présence du cobalt.

En portant à l'ébullition le liquide précédent (qu'il se soit produit ou non une coloration), s'il se forme un précipité, la solution renferme du nickel.

Ces réactions s'effectuent en moins de 10 minutes et donnent, suivant l'auteur, des résultats satisfaisants. X. R.

Réaction des sels cuivriques en présence des polyalcools et notamment de la glycérine. — M. DENIGÈS (*Bull. de la Soc. de pharm. de Bordeaux*, avril 1898, p. 101). — Si, à une solution cuivrique, on ajoute de la glycérine et quelques gouttes d'hypobromite de soude, il se produit une coloration jaune verdâtre, qui, à l'ébullition, donne lieu à un précipité jaune, se produisant encore avec des solutions renfermant seulement 0 gr. 10 de cuivre par litre.

On peut supposer que cette réaction est due à la production d'un suroxyde de cuivre, dissous à froid grâce à la glycérine puis insolubilisé par l'ébullition.

En réalité, il n'en est rien, car le précipité jaune obtenu est uniquement formé d'oxyde cuivreux. Ce fait est expliqué par l'auteur de la manière suivante :

A la température de l'ébullition, la glycérine est oxydée partiellement par l'hypobromite, mais surtout par le suroxyde de cuivre, et elle est transformée en composés cétoniques et aldéhydiques, qui réduisent fortement les solutions cupriques alcalines. Lorsque le cuivre du mélange a servi de vecteur à l'oxygène de l'hypobromite pour oxyder la glycérine, il repasse à l'état de sel cuivrique, et, grâce à l'excès d'alcali apporté par l'hypobromite, ce sel cuivrique est réduit par les dérivés d'oxydation de la glycérine.

Il en résulte que, pour produire la réduction signalée, il suffit de petites quantités de ce trialcool.

Les autres polyalcools donnent les mêmes résultats que la glycérine. X. R.

Dosage colorimétrique de l'acide acétyl-acétique. — M. MARTZ (*Union pharm.*, 1er mai 1898, p. 193). — Pour ce dosage, l'auteur a eu recours à un procédé colorimétrique fondé sur la réaction du perchlorure de fer sur l'acide acétyl-acétique.

On s'assure, d'abord, que la coloration violette est bien due à l'acide acétyl-acétique, et non à des médicaments éliminés par l'urine ; pour cela, on fait bouillir l'urine et on ajoute un peu de perchlorure de fer, qui ne doit pas donner de coloration, tandis que celle-ci se manifeste dans l'urine non bouillie. Deux cas peuvent se présenter.

1° L'urine contient de l'acide acétyl-acétique seul ;

2° L'urine contient le même acide associé à des médicaments ;

1er *Cas.* — On prend 100 cc. d'urine, auxquels on ajoute 5 cc. de perchlorure ; on filtre ; d'autre part, on fait dissoudre dans 100 cc. d'eau 1 gr. d'éther acétyl-acétique, qu'on trouve facilement dans le commerce ; on prend 20 à 50 cc. de cette solution, qu'on place dans une éprouvette de 100 cc. ; on ajoute 5 cc. de perchlorure, et on compare la teinte obtenue avec celle que donne l'urine additionnée de perchlorure, filtrée et placée, elle aussi, dans une éprouvette de 100 cc. Par addition d'eau, on arrive à égalité de teinte. Si l'on a pris 20 cc. de la solution d'éther acétyl-acétique au 1/100e et si l'égalité de teinte a été obtenue en ajoutant de l'eau jusqu'à 60 cc., la quantité d'acide acétyl-acétique sera donnée par la formule : $\frac{0,20 \times 1000}{60}$

2e *Cas.* — On fait une première détermination comme il est dit plus haut ; puis, on porte à l'ébullition 100 cc. d'urine ; on refroidit et on amène à 100 cc. ; on opère une deuxième détermination ; la différence entre la première et la deuxième donne la quantité d'acide acétyl-acétique que l'urine renferme.

Lorsque l'urine est peu colorée, le dosage est facile ; dans le cas contraire, les teintes ne sont pas très nettes.

Vins blancs fabriqués au permanganate de potasse. — M. HUGOUNENQ (*Journ. de Pharm. et de Chim.*, 1er avril 1898, p. 321). — L'auteur a eu à examiner un vin qui présentait des caractères anormaux.

Ce vin s'incinérait très rapidement à la moufle et laissait, au lieu des cendres ordinaires blanches ou grises, un résidu spongieux, rouge brun très foncé, présentant tous les caractères de l'oxyde manganoso-manganique, et dont la solution dans les acides permettait de reproduire aisément toutes les réactions du manganèse.

Il ne s'agissait pas d'une trace de composé manganique, comme on en trouve naturellement dans certains vins, mais d'une proportion relativement élevée, qui a été dosée par deux méthodes : le

procédé de M. Riche par voie électrolytique ; le dosage à l'état de sulfure, transformé en carbonate, finalement en oxyde salin, a donné 0 gr. 59 par litre d'oxyde de manganèse (MnO).

Les cendres contenaient en outre des traces de fer.

Il est évident qu'une si forte proportion de manganèse ne saurait avoir une origine naturelle. Il s'agissait, en réalité, d'un vin rouge décoloré par un mélange de noir animal et de permanganate de potasse. Suivant l'auteur, c'est là un procédé qui serait pratiqué sur une assez vaste échelle, depuis que les vins blancs jouissent de la faveur publique et qu'ils bénéficient sur le marché d'une majoration de prix assez sensible.

Pour rechercher facilement le manganèse, on peut incinérer le vin ou en détruire les matières organiques par AzO^3H ; mais il est beaucoup plus simple d'opérer comme suit :

A 10 cc. de vin blanc suspect on ajoute 1 ou 2 cc. de lessive de soude et 1 cc. d'eau oxygénée commerciale ; on agite ; la liqueur prend immédiatement une coloration rouge acajou très intense.

Dans les mêmes conditions, les vins blancs normaux ne virent pas ; leur teinte reste jaunâtre, un peu plus foncée seulement.

A défaut d'eau oxygénée, on peut se contenter de soude, en versant dans un verre à pied le vin et un excès de solution alcaline ; on agite et on abandonne au repos. Au bout de quelques minutes, on aperçoit, à la surface du liquide, une mince couche brune très foncée, qui, peu à peu, gagne la profondeur du liquide. Ce changement de teinte est dû à la suroxydation, au contact de l'oxygène atmosphérique, de l'oxyde manganeux mis en liberté par l'alcali.

Vin blanc de la Mitidja, à faible extrait. — M. H. MALBOT (*Bull. Soc. Chim.* du 20 mai 1898, p. 423). — L'auteur a eu à faire l'analyse d'un vin blanc de la Mitidja qui présentait la composition suivante :

Alcool.	10 degrés 15°
Extrait sec à 100 degrés (gr. p. litre).	11,55
Cendres	1,80
Matières réductrices	moins de 1 gr.
Sulfate de potasse.	id.
Chlorure de sodium	id.
Tartre	3,50
Acidité (en SO^4H^2).	3,93
Rapport du poids de l'alcool au poids de l'extrait	7,04
Somme : alcool + acide.	14,08
Somme : alcool + acide, en ramenant le titre alcoolique à la valeur correspondante au rapport 6,5 . . .	13,28

Bien que ce vin présente un rapport entre l'alcool et l'extrait qui doive le faire considérer comme viné, d'après les instructions du Comité des Arts et Manufactures, l'auteur n'a pas cru devoir tirer ces conclusions de l'analyse pour les raisons suivantes :

En premier lieu, ce vin ayant un titre alcoolique relativement faible n'aurait pu être viné pour l'intérêt attaché à un mouillage qui aurait accompagné le vinage. Or, rien n'autorise à conclure que ce vin ait été mouillé ; il n'y avait donc pas intérêt à le viner pour dissimuler le mouillage.

En second lieu, on peut s'expliquer, par des causes naturelles, la faiblesse de ce vin en extrait.

Le cépage qui l'a fourni est du cinsaut, planté dans un terrain très humide, où le rendement est de 200 hectolitres à l'hectare. Pour la vinification en blanc, on n'a pris que la première moitié du jus, après un foulage modéré ; le restant du jus et la râfle ont été ajoutés à la vendange des autres raisins de couleur, pour faire du vin rouge. Ces deux circonstances ont eu pour résultat de rendre l'extrait du vin aussi faible que possible. D'autre part, la fermentation s'est effectuée en 3 jours, et le moût en fermentation a été réfrigéré de manière à empêcher la température de s'élever au-dessus de 35 degrés; conditions qui ont favorisé la transformation complète du sucre en alcool.

Ainsi, les conditions de terrain, de rendement, de vinification ont concouru, les unes à rendre l'extrait aussi faible que possible, les autres à rendre la richesse alcoolique aussi grande que possible, si bien que le rapport $\frac{\text{alcool}}{\text{extrait}}$ se trouve plus grand que 6,5 alors qu'il aurait eu cette valeur ou une plus petite, dans des conditions de vinification moins favorables. Cette élévation du rapport s'explique donc, dans le cas actuel, par des causes purement naturelles.

Dosage du glucose dans les moûts et les vins. — M. CARPENÉ (*Moniteur scientifique* d'avril 1898). — La méthode proposée par M. Carpené repose sur la propriété que possèdent beaucoup d'hydrates de carbone de former, avec la baryte, des combinaisons insolubles dans l'alcool. Pour le glucose, il suffit d'ajouter à une solution aqueuse une quantité calculée d'hydrate de baryte, puis un volume d'alcool à 95-96°, égal à celui de la solution aqueuse, pour qu'il se forme un précipité entraînant complètement le glucose.

Si le liquide sur lequel on opère contient des substances susceptibles de former des composés barytiques, il est indispensable de les éliminer.

On doit opérer sur un volume de liquide contenant environ 2 décigr. de glucose, ce que la dégustation permet de déterminer approximativement.

On procède donc de la manière suivante : on neutralise par la potasse le moût ou le vin ; on ajoute un excès d'acétate neutre de plomb, on filtre et on ajoute 5 à 6 gr. de glycérine ; on mesure le volume du filtratum, en comptant en plus 10 cc. pour la baryte qui sera ajoutée ultérieurement, et on ajoute 6 volumes d'alcool à 95-96°, de façon que le titre alcoolique du mélange soit de 80-82° ; l'alcool précipite les sels de plomb restés en dissolution (tartrate, malate, succinate, chlorure, etc.) ; on filtre ; on lave à l'alcool, et on ajoute environ 10 cc. d'hydrate de baryte ; on filtre sur un filtre dont on connaît le poids de cendres ; on lave le précipité avec l'alcool à 95-96°, en évitant l'action de l'acide carbonique ; on redissout avec l'eau aiguisée d'HCl ; on ajoute à la solution de chlorure de baryum ainsi obtenu un léger excès d'une solution de sulfate de potasse ; on recueille sur un filtre le sulfate de baryte ; on le lave ; on le sèche ; on le calcine et on pèse, en tenant compte des cendres du filtre. Les expériences de contrôle montrent que le glucosate de baryte répond à la formule $C^6H^{10}O^6$ Ba ; par conséquent, 100 gr. de sulfate de baryte correspondent à 77 gr. 2 de glucose.

Dosage de l'acidité urinaire. — M. OLIVIERO (*Bulletin commercial* d'avril 1898). — Le dosage de l'acidité urinaire présente un intérêt pour le médecin, qui désire savoir si son malade est en état d'hyper ou d'hypoacidité ; pour pratiquer ce dosage, est-il indispensable de rechercher des procédés rigoureusement exacts ? Nullement ; la précision scientifique est si peu nécessaire qu'on taxe d'hyperacide l'urine dont l'acidité, exprimée en acide phosphorique, est au dessus de 1 gr. 20, alors qu'on considère comme hypoacide l'urine dont l'acidité descend au dessous de 1 gr. ; on est toujours obligé de laisser une certaine marge entre l'hyper et l'hypoacidité.

Le procédé que recommande M. Oliviero consiste dans l'emploi d'un papier réactif coloré. Pour préparer ce papier, on trempe une feuille de papier buvard blanc, spongieux et flexible, dans une cuvette contenant une solution de carbonate de soude pur, saturée à froid ; la feuille est ensuite égouttée et étendue horizontalement sur une tarlatane ; lorsqu'elle est sèche, on l'arrose à l'aide d'une solution alcoolique de phénolphtaléine au cinquantième, et on sèche de nouveau ; en opérant ainsi, la phénolphtaléine se trouve en contact immédiat avec les particules desséchées de carbonate de soude, mais non à l'état de mélange intime, d'où il résulte que ces corps ne peuvent réagir l'un sur l'autre. Lorsque la feuille est sèche, on la coupe en rectangles dont la grandeur est calculée de manière que chaque rectangle neutralise exactement 10 cc. d'une solution titrée de SO^4H^2 (1 gr. 70 par litre d'eau distillée) ou d'acide oxalique (2 gr. 50 par

litre ou d'acide phosphorique (1 gr. 20 par litre), solutions qui représentent l'acidité totale d'une urine normale.

Pour se servir de ce papier réactif, on prend, dans un tube, 10 cc. de l'urine à essayer (cet échantillon étant nécessairement prélevé sur le mélange de l'urine des vingt-quatre heures), et on introduit un rectangle de papier ; si l'urine est hyperacide, le papier se décolore ; si elle est hypoacide, l'acidité de l'urine n'étant pas suffisante pour neutraliser complètement le carbonate de soude, le papier prend la teinte rouge due à la phénolphtaléine ; peu à peu la matière colorante se diffuse dans l'urine devenue alcaline, et celle-ci se colore en rouge.

Procédés de dosage de l'acide urique basés sur l'insolubilité de l'urate d'ammoniaque. — MM. J. TRIOLLET et J. EURY (*Union pharm.*, mai 1890, p. 194). — Ces divers procédés sont basés sur la précipitation de l'acide urique à l'état d'urate d'ammoniaque insoluble. En 1875, Fokker montra l'insolubilité de l'urate d'ammoniaque dans l'eau ; puis, par de nombreuses expériences, il proposa le procédé suivant de dosage de l'acide urique : à 100 cc. on ajoute un grand excès de carbonate de soude ; on filtre afin de séparer les phosphates, et on ajoute 100 cc. d'une solution saturée de chlorhydrate d'ammoniaque ; on laisse déposer 2 ou 3 heures. On recueille, sur un filtre taré, l'urate d'ammoniaque. On bouche le bec de l'entonnoir avec le doigt et on y verse HCl au dixième afin de transformer l'urate en acide urique, que l'on pèse après lavage. Au résultat trouvé on ajoute 40 milligr. pour compenser les pertes.

Ce procédé a été modifié par Hopkins, qui ajoute à l'urine du sel ammoniaque cristallisé jusqu'à saturation, et qui supprime l'addition du carbonate de soude :

Le même auteur indiqua la méthode suivante :

Après avoir séparé et lavé l'urate d'ammoniaque, on dissout dans de l'eau alcaline ; on complète le volume à 100 cc. et on ajoute 20 cc. de SO^4H^2 concentré, ce qui porte la température à 60 degrés. Dans la liqueur chaude, on ajoute une solution N/20 de permanganate, jusqu'à coloration rose persistante. Le nombre de cc. employés, multiplié par 3,75, donne en milligr. la quantité d'acide urique contenue dans la prise d'essai.

Mais ce nouveau dosage n'excluait pas les pertes d'acide urique. Otto Folin arriva à ce résultat en démontrant la non nécessité d'ajouter le sel ammoniac jusqu'à saturation. Il a aussi démontré que l'urate d'ammoniaque est un peu soluble. Il a encore constaté que le volume de SO^4H^2 pouvait varier entre 10 et 20 cc. p. 100 du liquide, et la température de 60 à 70 degrés, sans que les résultats soient modifiés. Il vaut pourtant mieux opérer entre 55 et 65 degrés.

Pour le dosage, il opère de la manière suivante :

A 100 cc. d'urine on ajoute 10 gr. de sulfate d'ammoniaque; on laisse reposer 2 heures; on recueille le précipité sur un filtre et on le lave avec une solution de sulfate d'ammoniaque à 10 p. 100. On dissout le précipité sur le filtre avec de l'eau très chaude et alcalinisée. On complète à 100 cc.; on ajoute 15 cc. de SO^4H^2, ce qui porte la température à 59-60 degrés. On titre au permanganate. On ajoute 1 milligr. au résultat pour compenser la perte par solubilité de l'urate.

Le procédé d'Otto Folin paraît le plus exact. Les résultats concordent avec ceux obtenus par Salkoswsky-Ludwig.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Recherche et dosage des acides sulfureux et hyposulfureux. — MM. W. AUTENRIETH et A. WINDAUS (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1898, p. 290). — La détermination de ces deux acides, quand ils sont en présence l'un de l'autre, est une opération assez délicate. Les auteurs ont cherché à les caractériser et à les doser, en s'appuyant sur les différences de solubilité de leurs sels alcalino-terreux. Dans une longue série d'essais, ils ont déterminé les solubilités suivantes :

Sulfite de calcium. . . .	1 p.	dans	800	p. d'eau
Sulfite de strontium . . .	1 p.	»	30000	p. »
Sulfite de baryum	1 p.	»	46000	p. »
Hyposulfite de calcium. .	1 p.	»	2	p. »
Hyposulfite de strontium.	1 p.	»	3.7	p. »
Hyposulfite de baryum. .	1 p.	»	480	p. »

On voit que les sels de strontium sont ceux qui se prêtent le mieux au but proposé. Les acides étant en solution à l'état de sels alcalins, on les décompose en y ajoutant une solution de nitrate de strontium en excès. On agite, on laisse déposer pendant quelques minutes et l'on filtre à travers un double filtre. L'hyposulfite de strontium se trouve dans la liqueur filtrée, le sulfite au contraire reste sur le filtre. Si, dans la partie filtrée, en ajoutant HCl, il se forme un précipité caractéristique blanc jaunâtre de soufre, c'est qu'il y a de l'acide hyposulfureux. Pour rechercher l'acide sulfureux, il suffit de dissoudre le précipité sur le filtre dans HCl fortement étendu ou dans une solution d'acide tartrique et de traiter ensuite la liqueur limpide par une solution d'iodure de potassium ioduré, jusqu'à teinte jaune persistante. Si l'acide sulfureux se trouve en quantité suffisante, on observe bientôt un précipité de sulfate de strontium; du reste, lors de la dissolution dans HCl ou l'acide tartrique, il est aisé de reconnaître l'odeur caractéristique de l'acide sulfureux. Dans le cas où ce dernier acide

n'existe qu'à l'état de traces, il suffit de recourir aux sels de baryum, en traitant la solution chlorhydrique ou tartrique par du chlorure de baryum, filtrant à travers un double filtre, s'il y a lieu, et ajoutant à la liqueur limpide la solution d'iodure de potassium ioduré, jusqu'à persistance de la teinte jaune. Même dans le cas de traces d'acide sulfureux, le précipité de sulfate de baryte formé est sensible. Ce procédé est encore applicable dans le cas où la réaction au sulfate de zinc et au nitroprussiate de soude ne donnerait aucun résultat.

Dans le cas où il y aurait, non seulement, des sulfites et hyposulfites, mais aussi un sulfure soluble, on précipite au préalable ce dernier par du sulfate de zinc en léger excès et on traite ensuite la liqueur filtrée par le nitrate de strontium.

Pour la recherche de SO^4H^2 dans les mêmes solutions, on en prend une nouvelle portion ; on la traite par HCl dilué ; on filtre rapidement à travers un double filtre et on précipite par le chlorure de baryum.

Dosage des acides sulfureux et hyposulfureux. — Cette méthode se recommande, non seulement par sa simplicité, mais encore par sa grande exactitude. Les sels étant à l'état de sels alcalins, on en dissout une quantité pesée, 1 à 3 gr., dans l'eau, de façon à faire un volume déterminé (soit 100 cc.).

I. — Dans 10 ou 20 cc. de cette solution, on détermine la totalité des acides sulfureux et hyposulfureux au moyen de la solution N/10 d'iode.

II. — 20 à 50 cc. de la solution sont introduits dans un ballon jaugé de 100 cc., additionnés de nitrate de strontiane en excès, complétés à 100 cc. avec de l'eau, agités et laissés au repos pendant quelques heures. On filtre ensuite la partie limpide surnageant le précipité à travers un double filtre sec, et on reçoit le liquide dans un ballon jaugé de 50 cc. On titre ces 50 cc. avec la solution N/10 d'iode. Comme le sulfite de strontium est soluble dans la proportion 1 p. pour 30.000 p. d'eau, il convient de faire une correction. Dans 100 cc. de la solution aqueuse, il se trouve 0 gr 00333 de sulfite de strontium. Cette quantité correspond à 0 cc. 4 de solution N/10 d'iode, soit 0 cc. 2 pour les 50 cc.

Exemple. — On dissout un mélange de 1 gr. 5842 d'hyposulfite de sodium ($Na^2 S^2 O^3 + 5H^2O$) et de 0 gr. 9313 de sulfite de sodium ($Na^2 SO^3 + 7H^2O$), de façon à faire 100 cc.

I. — 20 cc. de cette solution exigent 26 cc. de solution N/10 d'iode ; la quantité pesée exige donc $26,2 \times 5 = 151$ cc.

II. — 50 cc. traités par le nitrate de strontiane sont ramenés à 100 cc. et filtrés. On en prend 50 cc., correspondant à 25 cc. de la solution initiale. Ils exigent, pour leur oxydation, 15 cc. 8 de solution N/10 d'iode et, avec la correction indiquée ci-dessus, 15 cc. 6 ; soit, pour la quantité pesée, $15,6 \times 4 = 62$ cc. 4. 1 cc.

de solution N/10 d'iode correspond à 0 gr. 0112 de S^2O^3 et 62 cc. 4 à $62{,}4 \times 0{,}0112 = 0$ gr. 69888 de S^2O^3, soit 27,8 p. 100.

III — En retranchant de 131 le chiffre 62,4, on obtient 68,6. correspondant à la quantité de solution N/10 d'iode employée pour l'oxydation de l'acide sulfureux.

1 cc. de solution N/10 d'iode = 0,004 de SO^3 ; $68{,}6 \times 0{,}004 = 0$ gr. 2744 de SO^3, soit 10.92 p. 100 d'anhydride sulfurique.

S'il existe SO^4H^2 en présence des deux autres acides, on chauffe une portion de la solution initiale dans un courant d'acide carbonique avec HCl, jusqu'à ce que l'acide sulfureux soit complètement chassé, et l'on précipite ensuite par le chlorure de baryum.

S'il existe des sulfures solubles, on fait digérer la solution primitive avec du carbonate de cadmium. La liqueur filtrée, séparée du sulfure de cadmium, sert à doser l'acide sulfureux et l'acide hyposulfureux par la méthode ci-dessus. Pour doser le soufre du sulfure de cadmium, on oxyde ce précipité par HCl contenant du brome, et on dose SO^4H^2 formé à l'état de sulfate de baryte.

F. S.

Dosage du fer dans le sulfate de cuivre du commerce. — M. LAMANNA (*Bollettino chimico farmaceutico*, 1898, p. 231). — Dissoudre à chaud 1 gr. de sulfate de cuivre dans 10 c c. d'eau distillée; ajouter 1/2 cc. de SO^4H^2 pur ; verser goutte à goutte de la solution décinormale de permanganate de potasse, jusqu'à teinte violette persistante.

Soit A le nombre de cc. employés ; on ajoute au mélange 0 gr. 50 de zinc pur exempt de fer ; après dissolution du métal, le sel ferrique est réduit au minimum ; on verse goutte à goutte la solution décinormale de permanganate, jusqu'à coloration; soit B le nombre de cc. employés. A représente le sel ferreux et B — A le sel ferrique.

$$A \times 0.278 = FeSO^4, 7\,H^2O$$
$$(B-A) \times 0.281 = Fe^2\,(SO^4)^3 + 9H^2O.$$

A. D.

Recherche du brome dans l'urine. — M. A. JOLLES (*Giornale di farmacia de Trieste*, 1898, p. 102.) — Cette méthode est basée sur l'action du brome sur la paradiméthylphénylène-diamine. 10 cc. d'urine sont introduits dans un matras à col étroit, avec quelques gouttes de SO^4H^2 et un excès de permanganate de potasse ; on chauffe au bain-marie, après avoir mis, dans le col du matras, une bandelette de papier réactif. En présence du brome, on obtient un anneau violet, devenant sur les bords bleu verdâtre, puis brun. Cette réaction permet de déceler 1 milligr. de bromure de sodium dans 100 cc. d'urine.

On prépare le papier réactif en plongeant des bandelettes de

papier dans une solution de 0 gr. 30 de chlorhydrate de paradiméthylphénylènediamine dans 500 cc. d'eau et faisant sécher.

A. D.

Dosage iodométrique du tellure. — MM. J. F. NORRIS et H. FAY (*Amer. Chem Journ.*, 1898 p. 278). — Les auteurs passent d'abord en revue les procédés usuels de dosage du tellure, sous forme métallique, puis étudient d'une manière concise les procédés volumétriques proposés par Branner, Gosch et Morgan.

La méthode que les auteurs proposent est basée sur la réaction suivante :

$$2KMnO^4 + 3TeO^2 + 4KI + 5H^2SO^4 = 3TeO^3 + 3K^2SO^4 + 2MnSO^4 + 5H^2O + 8I$$

Donc 2 molécules de permanganate de potasse, en présence d'acide tellureux, libèrent 4 atomes d'iode.

Or, en présence d'iodure de potassium seul, le permanganate de potasse réagit de la manière suivante :

$$2KMnO^4 + 10KI + 8H^2SO^4 = 2MnSO^4 + 6K^2SO^4 + 8H^2O + 10I$$

Dans ce dernier cas, 2 molécules de permanganate de potasse libèrent 10 atomes d'iode ; il y a donc 6 atomes d'iode utilisés par l'acide tellureux dans la première équation.

La solution provenant de l'action du permanganate de potasse sur l'iodure de potassium est titrée à l'aide d'hyposulfite de sodium. On emploie, pour cela, une solution de permanganate à 7 gr. par litre, dont on prélève 20 cc. On dilue à 400 cc. avec de l'eau glacée, on ajoute 10 cc. d'une solution d'iodure de potassium contenant 2 gr. de ce sel, et on dilue avec SO^4H^2 jusqu'à limpidité. On titre ensuite à l'hyposulfite.

Pour le dosage du tellure, la solution contenant l'acide tellureux est additionnée de 20 cc. d'une solution de soude caustique à 10 p. 100 et de permanganate de potasse jusqu'à légère coloration rose. La solution est alors diluée avec de l'eau glacée, traitée par l'iodure de potassium et SO^4H^2, et titrée à l'hyposulfite.

L'oxydation de l'acide tellureux en solution alcaline a lieu d'après l'équation suivante :

$$2KMnO^4 + 3TeO^2 = K^2O + 2MnO^2 + 3TeO^3.$$

L'oxydation doit avoir lieu en présence d'un grand excès d'alcali, et la solution doit être diluée et froide, afin de prévenir toute réduction de l'acide tellurique par l'acide iodhydrique.

P. T.

Dosage iodométrique des acides sélénieux et sélénique. — MM. J. F. NORRIS et H. FAY (*Amer. Chem. Journ.*, 1897, p. 703). — L'acide sélénieux peut être titré par l'hyposulfite de sodium ; une molécule du premier correspondant à 4 molécules du dernier de ces sels. La solution d'acide sélénieux refroidie par de la glace est traitée par un excès d'hypo-

sulfite de sodium, en présence d'une quantité suffisante d'HCl et l'excès d'hyposulfite de sodium est titré à l'aide d'une solution d'iode Un excès d'HCl peut être employé, pourvu que la solution soit maintenue froide.

Pour la détermination de l'acide sélénique, la solution est bouillie en présence d'HCl, pendant une heure, en maintenant le volume de la solution au-dessus de 75 cc. ; on refroidit ; puis on dilue et on titre l'acide sélénieux comme précédemment.

P. T.

Dosage du plomb par voie sèche. — M. J. F. CANNON (*Eng. Mining. Journ.*, 1897, p. 604). — L'essai s'exécute de la manière suivante : on pèse 5 gr. de minerai, que l'on introduit dans un creuset contenant 20 gr. de flux (16 parties de bicarbonate de soude, 16 parties de carbonate de potasse, 8 parties de borax, 5 parties de farine).

On mélange et on tasse légèrement le tout ; on ajoute 20 gr. de flux, puis 4 à 5 clous de fer. On introduit ensuite dans un moufle chauffé au rouge vif et on fond en 20 à 25 minutes, en fermant le moufle quand la fusion est tranquille. On chauffe jusqu'à parfaite fluidité, puis on sort le creuset et on enlève les clous. On frappe le creuset légèrement, pour rassembler le plomb en un culot, puis on verse le tout sur une plaque de fonte polie, de manière que la scorie soit en couche mince. Le bouton de plomb se trouve dans les dernières parties versées ; on le nettoie ; on l'aplatit et on le pèse.

P. T.

Dosage de l'acide borique. — M. TH. GLADDING (*Journ. of Amer. Chem. Soc.*, 1898, p. 288). — 1 gr. de la substance à analyser est introduit dans un petit ballon d'une contenance de 150 cc. avec un peu d'alcool méthylique à 95°. On ajoute ensuite 5 cc. d'acide phosphorique sirupeux à 85 p. 100. Un ballon est rempli aux deux tiers d'alcool méthylique à 95°, puis placé dans un bain-marie ; il communique à l'aide d'un tuyau de caoutchouc avec le ballon contenant la substance, lequel est relié lui-même avec un réfrigérant, communiquant avec un récipient destiné à recueillir les liquides distillés. Le ballon contenant l'alcool méthylique est porté à l'ébullition, et les vapeurs d'alcool barbotent, au fur et à mesure de leur dégagement, dans le mélange contenu dans le petit ballon. Ce dernier est légèrement chauffé, de façon à maintenir le volume de son contenu entre 15 et 25 cc. La distillation est ainsi continuée pendant une heure, jusqu'à l'obtention d'environ 100 cc. de liquide distillé.

A ce moment, on neutralise exactement, en employant la phénolphtaléine comme indicateur, un mélange de 40 cc. de glycérine et de 100 cc. d'eau, que l'on ajoute ensuite au distillat, qui est alors titré à l'aide de soude caustique.

La distillation doit être continuée jusqu'à ce que l'on n'obtienne plus trace d'acide dans le distillat. Ordinairement, l'opération est terminée en une demi-heure. Tous les réactifs seront vérifiés, au préalable, dans un essai *à blanc*.

P. T.

Recherche de l'acide borique dans la viande et les saucissons. — M. HAEFELIN (*Journ. de Pharm. de Liège*, avril 1898, p. 131). — L'auteur recommande la méthode suivante, qui est très expéditive.

La viande est débarrassée de sa graisse, puis on la découpe en menus morceaux. On la traite par un mélange renfermant : 2 cc. de glycérine, 4 cc. d'alcool, 4 cc. d'eau et quelques gouttes d'HCl. On laisse en contact une minute ; on filtre et on fait l'essai à l'aide du papier de curcuma sensible. Si la viande renferme de l'acide borique, le papier, après avoir séché rapidement sur la flamme d'un Bunsen, prend une teinte rouge-cerise ou brune ; si l'on humecte le papier avec de l'eau, cette coloration persiste ; si on le touche avec de la soude, elle devient bleu-noirâtre. L'auteur rappelle que la réaction de coloration verte donnée à la flamme par l'acide borique, avec les alcools méthylique et éthylique, ne doit pas être exécutée en présence d'HCl, ni si l'on emploie SO^4H^2 en présence de chlorure sodique, car il pourrait se former du chlorure de méthyle donnant à la flamme une teinte verte.

Recherche de l'arsenic dans les matières colorantes dérivées du goudron. — M. A. OSTERMANN (*Zeit. Nahrungs. Unters.*, 1898, p. 85). — L'auteur recommande le procédé suivant : 5 gr. de matière colorante sont placés dans un matras d'essayeur avec quelques cc. de solution de chlorure de fer. On fait passer dans le mélange un courant d'hydrogène et l'on chauffe. Le matras doit être muni d'un réfrigérant. On recueille le distillatum dans l'eau. En une heure, tout l'arsenic distille à l'état de chlorure d'arsenic. On essaie le distillatum dans l'appareil de Marsh, à la manière ordinaire. Lorsque la prise d'essai de 5 gr. de colorant renferme 0 milligr. 25 d'acide arsénieux, on obtient un miroir d'arsenic en 20 minutes ; une teneur de 0 milligr. 5 d'acide arsénieux exige 6 à 10 minutes pour le miroir ; une teneur de 1 milligr., 1 à 2 minutes.

C. F.

Solubilité de l'ammoniaque dans l'eau aux températures inférieures à 0 degré. — M. J.-W. MALLET (*Amer. Chem. Journ.*, 1897, p. 804). — Le tableau suivant donne la quantité d'ammoniaque (AzH^3) dissoute dans 1 gr. d'eau à la pression de 743-744 mm.

Température	AzH^3 gramm.
—	—
— 3°9	0,947
— 10	1,115
— 20	1,768
— 25	2,554
— 30	2,781
— 40	2,946

La quantité dissoute à 3°9 correspond presque exactement à celle calculée pour l'hydrate d'ammonium.

P. T.

Décoloration des liquides par les précipités ferriques.— M. CORNETTE (*Annal. de pharm. de Louvain*, janvier-février 1898, p. 1 et 62).— L'auteur, ayant remarqué que la formation de l'hydroxyde de fer gélatineux, au sein d'un liquide coloré, produit un filtrat incolore et limpide, et qu'il a la propriété de résorber avec facilité les émulsions, en a étudié l'application à l'analyse dans un travail très détaillé. Il examine l'action du peroxyde de fer sur quelques substances à pouvoir rotatoire et en étend l'application à l'analyse des sucres.

Deux échantillons d'amidon soluble ayant subi séparément l'action de l'hydroxyde de fer, les liquides obtenus étaient inactifs à la lumière polarisée et ne donnaient pas la réaction de l'iodure d'amidon ; l'amidon soluble a donc été totalement précipité.

Le peroxyde de fer ne paraît pas agir sensiblement sur les sucres ; cependant la déviation polarimétrique varie suivant la quantité employée ; plus celle-ci est petite, plus les résultats se rapprochent de la vérité ; les écarts sont cependant moins grands que ceux obtenus avec le sous-acétate de plomb.

Les alcaloïdes sont précipités en grande partie, mais pas en totalité, à moins qu'il n'y en ait qu'une trace ; les gommes sont précipitées totalement. Comme on le voit, de toutes ces substances, les sucres seuls ne paraissent pas influencés par la formation du précipité ferrique.

L'hydroxyde de fer peut être formé en précipitant par la magnésie ou la soude le perchlorure de fer ; la magnésie est cependant préférable, à cause de son peu de solubilité et de la clarification qu'elle opère. La précipitation ferrique n'amène pas toujours la décoloration, car l'hydroxyde gélatineux peut se redissoudre à la faveur de certains composés organiques et donner une solution fortement colorée. Il suffira, dans ce cas, de changer la nature du précipité et de former du phosphate basique de fer, quand on se trouve en présence des acides citrique et malique. Dans les autres cas, l'hydroxyde de fer sera précipité par l'action du carbonate de magnésie sur le perchlorure de fer ; la magnésie calcinée ne pourra être employée qu'avec les substances ne conte

nant pas d'acide acétique. Ce décolorant ferrique permet l'interversion immédiate des solutions déféquées, sans élimination d'aucune substance.

On peut recommander son emploi pour le dosage du lactose dans le lait, la recherche de l'acide salicylique, de la saccharine dans la bière.

Dosage du lactose dans le lait. — 100 cc. de lait sont agités dans un ballon avec 1 gr. de magnésie et 10cc. de perchlorure de fer au cinquième, puis filtrés et acidifiés par SO^4H^2. Le liquide filtré est polarisé dans le tube de 22 cm. ; la lecture est faite sur l'échelle saccharimétrique et le résultat, multiplié par 0,3297, donne la teneur pour 100 du lait en lactose. Cette méthode donne des résultats très rapprochés de ceux obtenus par la méthode Soxhlet.

Recherche de l'acide salicylique et de la saccharine dans la bière. — Lorsque la bière a été déféquée à l'hydroxyde ferrique, son agitation avec l'éther ne forme plus d'émulsion stable ; l'auteur, cherchant à appliquer ce fait à la recherche de l'acide salicylique et de la saccharine, s'est assuré que ces composés restaient bien en solution.

Pour la recherche de l'acide salicylique, on agite dans un ballon 100 cc. de bière avec un peu de carbonate de magnésie et 10 cc. de perchlorure de fer au cinquième; après repos, on filtre. Le filtrat, acidifié par HCl, est épuisé deux fois par l'éther ; les solutions éthérées sont lavées, évaporées et le résidu repris par 10 cc. d'eau. Après filtration, on ajoute une goutte de chlorure ferrique et on observe la coloration violacée qui se produit en présence de l'acide salicylique.

La saccharine est caractérisée, sur le résidu de l'extraction éthérée, par l'ensemble des réactions suivantes :

Saveur sucrée ;
Coloration rouge du réactif de Millon ;
Formation d'acide salicylique ;
— — sulfurique ;
— de fluorescéine.

La recherche est faite sur 50, 100, 200 ou 1000 cc., selon la dose de saccharine employée, de la même manière que pour l'acide salicylique. Quand le volume de bière employé est trop élevé, on le réduit en opérant de la façon suivante :

La précipitation ferrique est faite avec 20 cc. de perchlorure et du carbonate de magnésie ; on filtre sur un carré de molleton mouillé, et le liquide est évaporé jusqu'à volume convenable, puis filtré sur papier. Après acidification par HCl, on épuise par l'éther, et, sur le résidu repris par l'eau, on effectue les réactions précédemment citées.

A propos de la réaction de la fluorescéine, on a trouvé qu'elle se produisait également avec certains principes naturels du hou-

blon Il serait intéressant de savoir si l'action de l'hydroxyde de fer n'élimine pas cette cause d'erreur.

X. R.

Détermination de l'indice d'iode. — M. G. ASCHMANN (*Chem. Zeit.*, 1898, p. 58 et 71). — L'auteur vient d'ajouter aux nombreuses modifications déjà proposées du procédé de Hübl, pour le dosage de l'indice d'iode, une nouvelle méthode. Il remplace d'abord la liqueur d'iode indiquée par Hübl par une liqueur chloroiodée dont le titre est inaltérable. Cette solution chloroiodée se prépare de la manière suivante : 30 gr. d'iodure de potassium pur sont dissous dans 100 cc. d'eau ; on y fait passer un courant de chlore, jusqu'à redissolution complète de l'iode tout d'abord précipité. On abandonne au repos 5 à 6 heures dans un endroit frais, jusqu'à formation d'un précipité cristallin constitué par de l'acide iodique et de l'iodate de potasse combinés ; on peut aussi déterminer rapidement la précipitation en ajoutant un petit cristal d'iodate de potasse. On décante la liqueur dans un flacon d'un litre ; on lave les cristaux plusieurs fois avec de l'eau et l'on complète à un litre. On titre la solution au moyen de l'hyposulfite de soude, et on l'établit telle que 10 cc., après addition de 10 cc. d'iodure de potassium à 20 p. 100, exigent exactement 40 cc. d'hyposulfite N/10 (24 gr. 8 par litre).

L'auteur, au lieu de peser la graisse servant au dosage, la mélange à du chloroforme et la mesure dans une pipette. Avec une pipette de 10 cc., il mesure 10 cc. de graisse et laisse couler librement, sans souffler ; puis il mesure 10 cc. de chloroforme pour rincer. Dans le cas d'une graisse solide, il opère à 50 degrés.

Pour déterminer l'indice d'iode, on place la solution chloroformique de graisse dans une burette de 1 cc. divisée en 1/100e de cc. On en laisse couler 0 cc. 4 dans un ballon de 250 cc. ; on ajoute ensuite 10 cc. de chloroforme et finalement 20 cc. de solution chloroiodée, que l'on mesure dans une pipette, qui doit être rincée ensuite avec 4 cc. d'eau exactement. On bouche le ballon : on le plonge à moitié dans un bain d'eau à 10 degrés, placé dans l'obscurité, et l'on abandonne la réaction à elle-même pendant 24 heures. Afin d'obtenir facilement une température de 10 degrés, on prend un vase de zinc renfermant 40 litres d'eau. Pendant les six premières heures, on agite six fois. Au bout des 24 heures, on ajoute 10 cc. de solution d'iodure de potassium à 20 p. 100 ; puis on titre avec l'hyposulfite N/10, en ayant soin de ne pas diluer.

La liqueur absorbe d'abord le contenu entier d'une burette de 50 cc. On ajoute encore environ 25 cc. ; puis on observe la fin de la réaction en ajoutant un peu d'empois d'amidon.

C. F.

Dosage pondéral du beurre dans le lait par extraction dans l'appareil Soxhlet, au moyen du chloroforme. — M. ORLOW (*Farmaz. Journ.*, 1898 p. 113). — L'auteur propose de remplacer l'éther par le chloroforme pour le dosage pondéral du beurre dans le lait, au moyen de l'appareil à extraction de Soxhlet. Ce dissolvant se montre plus approprié et surtout moins dangereux. Les essais que l'auteur a effectués comparativement ont été très favorables pour le chloroforme.

C. F.

Dosage de petites quantités d'alcool. — MM. F. G. BENEDICT et R. S. NORRIS (*Journ. of Amer. Chem. Soc.*, 1898, p. 293). — Les auteurs font, d'abord, un court historique des méthodes de dosage de l'alcool et des principes sur lesquels elles sont basées ; puis, se proposant de doser des quantités d'alcool inférieures à 0,01 p. 100, ils décrivent la méthode suivante, qui repose sur l'oxydation de l'alcool par un excès d'acide chromique en solution dans SO^4H^2 concentré, sur la détermination de l'excès d'acide chromique par titrage à l'aide d'une solution de sulfate double de fer et d'ammoniaque, la réaction finale étant fixée à l'aide du permanganate de potasse.

La solution d'acide chromique est obtenue en dissolvant 2 gr. 2064 de bichromate de potasse chimiquement pur dans la quantité d'eau juste nécessaire pour le dissoudre, puis complétant à 500 cc. avec SO^4H^2 concentré, en ayant soin que la température ne dépasse pas 100 degrés. On a ainsi une solution contenant 3 gr. d'acide chromique par litre.

La solution de sulfate ferroso-ammoniacal se fait en dissolvant 40 gr. de ce sel dans l'eau, ajoutant 30 cc. de SO^4H^2 concentré et complétant à 1 litre.

La solution de permanganate de potasse est à 3 gr. 3 par litre. L'acide employé dans ces dosages doit être pur de toutes matières organiques ou réductrices.

La solution alcoolique type est une solution d'acide éthysulfurique dans SO^4H^2 concentré. On l'obtient en pesant 2 gr. d'alcool à 5 p. 100 dans une fiole graduée de 50 cc. ; puis on ajoute lentement, et en refroidissant, 5 cc. de SO^4H^2 concentré. On complète ensuite et on mélange.

Mode opératoire. — Si la solution contient plus de 1 p. 100 d'alcool, on en pèse une quantité telle que 50 cc. contiennent environ 0 gr. 1 d'alcool absolu. Cette quantité est introduite dans une fiole graduée de 50 cc. ; puis on ajoute 10 cc. de SO^4H^2 concentré, lentement et en refroidissant. On complète ensuite avec SO^4H^2 ; on mélange et on introduit dans une burette graduée. On prélève dans un petit vase 5 cc. et on ajoute 20 cc. de solution d'acide chromique. Le contenu du flacon est chauffé à 98 degrés (un thermomètre est immergé dans le liquide) et maintenu à cette

température pendant 5 minutes. La solution, revenue à la température ambiante, est versée dans 200 cc. d'eau distillée, puis on ajoute du sulfate ferreux jusqu'à réduction complète de l'acide chromique, ce que l'on constate par la disparition de la couleur rouge. L'excès de sel ferreux est alors titré à l'aide de la solution de permanganate de potassium. L'alcool contenu par cc. est calculé ainsi : La quantité de solution de sel ferreux employée est soustraite du nombre de cc. de sulfate ferreux équivalant au nombre de cc. de solution d'acide chromique utilisés, et le résultat est divisé par le nombre de cc. d'alcool employés. Cela donne le volume de solution de sulfate ferreux, en cc. équivalent à 1 cc. de la solution d'alcool. Multipliant ce nombre par le facteur déterminé au préalable, à l'aide de la solution d'alcool type, lequel exprime le nombre de milligrammes d'alcool équivalent à 1 cc. de solution de sulfate ferreux, on obtient le poids d'alcool contenu dans la solution de SO^4H^2.

Si la solution contient 1 p. 100 ou moins d'alcool, on mesure 0 cc. 5 dans un vase gradué de 100 cc. et on ajoute environ 5 cc. de SO^4H^2 concentré en refroidissant. On verse 10 cc. de solution d'acide chromique et on procède comme ci-dessus.

P. T.

Présence du furfurol dans la bière. — M. C. HEIM (*Zeits. Ges Brauw.* 1898, p. 155). — Van Laer a trouvé, dans le distillatum de la bière, de petites quantités de furfurol ; il attribue ce fait à l'action des acides étendus dans le moût. C. Heim recommande, comme un excellent réactif dans ce cas, un papier-réactif ainsi préparé : 9 gr. d'aniline fraîchement purifiée et incolore sont mélangés à 6 gr. d'acide acétique cristallisable. On humecte avec ce mélange du papier à filtrer fort. Une goutte de solution de furfurol au 1/100.000e donne, sur ce papier, une coloration encore nettement rose.

C. F.

Dosage de l'amidon. — MM. H. W. WILEY et W. H. KRUG (*Journ. of Amer. Chem. Soc*, 1898, p 253). — Les auteurs ayant, tous les ans, de nombreux dosages d'amidon à effectuer dans divers produits, ont fait une série de recherches comparatives sur la valeur des méthodes actuellement usitées. Ces méthodes sont fondées soit sur la transformation de l'amidon en dextrose, soit sur la formation d'amidon soluble, de maltoses et de dextrines.

Les divers procédés étudiés sont les suivants : méthode Guichard, méthode par pression, méthode Baudry, méthode Reinke, et méthode Lindet.

Les auteurs, à la suite de ce long travail comparatif, sont arrivés aux conclusions suivantes : toutes les méthodes basées sur

le dosage de l'amidon par polarisation, soit sous forme d'amidon, soit sous forme de dextrine, sont entachés d'erreurs. Le seul avantage qu'elles possèdent est leur rapidité.

Les méthodes produisant la transformation sous pression peuvent amener la caramélisation. Cet inconvénient semble entièrement évité par l'emploi de très petites quantités d'acides organiques L'acide tartrique doit être rejeté à cause de son activité optique. L'acide salycilique doit être préféré à l'acide lactique. Dans tous les cas où les acides organiques dilués sont employés, les pentosanes des céréales et de leurs produits sont transformés en assez forte proportion. La présence des sucres produits par cette transformation augmente la quantité de cuivre métallique obtenu, et élève ainsi le pourcentage en amidon. Dans ce cas, une correction doit être faite par la détermination des pentoses présents et par la soustraction de cette quantité du chiffre d'amidon trouvé.

L'acide salycilique sous pression peut dissoudre jusqu'à 3,69 de pentosanes pour 100 du poids de céréales analysé.

La diastase ne dissolvant que très peu des pentosanes, on peut déterminer ainsi la quantité de ces dernières qui a subi la transformation.

La pesée directe de l'amidon, selon la méthode Lindet, après dissolution de la protéine au moyen de pepsine, a beaucoup d'avantage pour le contrôle des féculeries.

Cependant quelques fines particules, ayant la taille de grains d'amidon, peuvent passer en même temps que ce dernier et être pesés avec lui.

La méthode basée sur l'emploi de la diastase sous pression donne des résultats satisfaisants, lorsque la diastase est fraîchement préparée et qu'elle est employée dans les conditions voulues. Elle a l'avantage de n'exercer qu'une très faible action dissolvante sur les pentosanes et, par suite, de ne pas fausser le dosage de l'amidon.

Les produits à traiter par la diastase seront pulvérisés aussi finement que possible et préalablement épuisés par l'éther.

Le traitement sera toujours opéré après ébullition et refroidissement vers 50 degrés.

Le résidu ne doit montrer aucun granule d'amidon sous le microscope.

Dans un second article, les auteurs étudient la solubilité des pentosanes dans les réactifs employés pour le dosage de l'amidon et démontrent que seule la diastase, qui n'a aucune action dissolvante sur cette classe de corps, permet de déterminer exactement la quantité d'amidon contenue dans les céréales, fourrages, etc.

P. T.

Combustion des substances organiques par voie humide. — M. J. K. PHELPO. (*Amer. Journ. of Science*, 1897, p. 372-383). — L'auteur avait montré précédemment que l'acide carbonique peut être dosé iodométriquement. Il applique actuellement cette méthode au dosage du carbone dans les substances organiques. L'acide carbonique dégagé traverse une solution titrée d'eau de baryte, dont l'excès est ensuite déterminé en chauffant avec de l'iode et dosant l'excès de ce dernier par l'acide arsénieux. Une molécule de baryte est équivalente à une molécule d'iode.

L'oxalate d'ammoniaque, le formiate de baryte, l'émétique ont été ainsi analysés, en employant le permanganate de potasse comme agent oxydant. Pour ces substances, aussi bien que pour l'acide phtalique, le sucre etc., le bichromate de potasse peut servir d'oxydant.

La quantité d'oxygène nécessaire à l'oxydation d'une substance organique est déterminée en employant un poids connu de bichromate de potasse, et dosant l'excès de ce dernier ; pour cela, on fait digérer avec HCl ; on absorbe le chlore dégagé dans une solution d'arsenite de soude et on titre à l'iode. L'article original décrit les détails de la méthode ainsi que les appareils employés.

P. T.

Essai de la vaseline. — (*Pharmaceutische Post*, 1897, p. 535). — Le procédé suivant fournit des résultats pratiques et sûrs : 5 gr. de vaseline sont mélangés à 5 gr. d'ammoniaque, puis chauffés jusqu'à volatilisation complète de l'alcali. La présence de matières étrangères à la vaseline est signalée par une opalescence.

La matière, débarrassée de l'ammoniaque, est additionnée de 5 gr. d'HCl et de nouveau évaporée. Le savon ammoniacal est décomposé, et, dans le résidu, on trouve du chlorhydrate d'ammoniaque, en même temps que les acides gras provenant des graisses étrangères frauduleusement mélangées à la vaseline.

C. F.

BIBLIOGRAPHIE

Dictionnaire de l'industrie (*Matières premières, Machines et appareils, Méthodes de fabrication, Procédés mécaniques, Opérations chimiques, Produits manufacturés*), par Julien LEFÈVRE, docteur ès-sciences, agrégé des sciences physiques, professeur à l'Ecole des sciences de Nantes. 1 vol. gr. in-8 de 950 pages à 2 colonnes, avec environ 800 figures (J.-B. Baillère, éditeur, 19, R. Hautefeuille). L'ouvrage se publie par séries bi-mensuelles de 40 à 48 pages à 1 fr.

Il sera achevé en décembre 1898. On peut souscrire à l'ouvrage complet, en adressant *aux éditeurs* un mandat postal de 22 fr.— L'industrie s'est profondément modifiée depuis 25 ans, grâce aux efforts d'une élite d'hommes instruits, entreprenants et toujours à la recherche de perfectionnements nouveaux. La France, l'Allemagne et l'Angleterre se sont partagé jusqu'à présent les différents marchés du monde. Mais d'autres peuples, les Etats Unis et la Russie, commencent à entrer en lice et, grâce à leurs richesses naturelles immenses, sont appelés à prendre une place prépondérante. Le développement progressif de l'industrie suit parallèlement celui de la science. Ce sont les nations où la production scientifique est la plus intense et la mieux utilisée qui ont la suprématie au point de vue industriel.

Pour assurer la vitalité de notre industrie nationale, il faut que les industriels se tiennent de plus en plus au courant de la science et spécialement de ses applications chimiques, mécaniques et électriques.

Ce dictionnaire contient, sous une forme claire et concise, tout ce qui se rapporte à l'industrie : *matières premières* qu'elle utilise, *machines et appareils* qu'elle emploie pour les transformer, *méthodes de fabrication, procédés mécaniques* ou *opérations chimiques* auxquels elle doit avoir recours, enfin *produits manufacturés* que le commerçant lui demande pour la consommation nationale, aussi bien que pour l'exportation. Les procédés et les appareils de la grande industrie, aussi bien que les recettes et les tours de main de la petite industrie, y sont décrits dans leurs lignes générales, dégagés des détails secondaires, qui rendent la lecture des ouvrages techniques si difficiles à ceux pour lesquels ils ne sont pas spécialement écrits.

M. J. Lefèvre était bien préparé à cette lourde tâche par les nombreux ouvrages scientifiques et industriels qu'il a déjà publiés, par son *Dictionnaire d'électricté* dont le succès a déjà été consacré par deux éditions et par ses ouvrages sur les *Moteurs*, le *Chauffage*, l'*Acétylène*, la *Photographie*, les *Savons et Bougies*, etc.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Récompense à M. Campredon. — Nous sommes heureux d'annoncer à nos lecteurs que M. Campredon, chimiste métallurgiste à St-Nazaire, vient d'obtenir de la *Société d'encouragement pour l'industrie nationale*, sur le rapport de M. Ad. Carnot, président de cette société, un prix de 500 fr., et une médaille, pour son livre : *Guide pratique du chimiste métallurgiste et de l'essayeur*.

Dans le numéro de février 1898 des *Annales*, nous avons signalé la publication de cet important ouvrage, auquel M. Goutal a consacré une notice bibliographique. Nous sommes heureux de présenter au lauréat nos bien sincères félicitations.

Experts pour l'analyse des beurres. — Par arrêté en date du 19 juin 1898, publié au *Journal officiel* du 19 juin, M. le ministre de l'agriculture a ajouté à la liste que nous avons publiée dans le

numéro d'avril dernier (p. 442) et qui comprenait des chimistes-experts chargés de l'analyse des échantillons de beurre et de margarine prélevés en vertu de la loi du 16 avril 1897, les noms suivants :

1° M. Dugast, directeur de la station agronomique d'Alger ;

2° M. Vuaflart, directeur de la station de chimie agricole de Boulogne-sur-Mer.

Décret relatif à l'application de la loi qui interdit l'alcoolisation des vins. — Nous publions ci-dessous le décret qui a paru au *Journal officiel* du 3 juin 1898 et qui fixe les conditions d'application de la loi du 24 juillet 1894, portant interdiction de l'alcoolisation des vins. Ce décret est précédé du rapport suivant, adressé au Président de la République par le ministre de la justice et par le ministre des finances :

« Monsieur le Président,

« L'art. 1er de la loi du 24 juillet 1894 a rendu applicables à l'alcoolisation des vins les peines édictées par l'art. 423 du Code pénal et la loi du 27 mars 1851 ; l'art. 2 dispose qu'un décret rendu sur l'avis du Comité consultatif des arts et manufactures déterminera les caractères auxquels on reconnaît les vins suralcoolisés.

« Le Comité consultatif, réuni à cet effet, adoptant les conclusions du rapporteur qu'il avait désigné, M. Troost, a émis l'avis que les coefficients 4,6 pour les vins rouges et 6,5 pour les vins blancs, indiqués par le Comité consultatif des arts et manufactures, en juin 1888, dans l'*Instruction pratique pour l'analyse des vins blancs et des vins rouges*, pourraient être provisoirement maintenus comme représentant, dans le plus grand nombre des cas, les rapports maxima de l'alcool à l'extrait réduit. Dans le cas où ces rapports seraient dépassés, le Comité a estimé qu'il y aurait lieu de demander aux intéressés des justifications d'origine et, au besoin, de procéder à l'examen des autres caractères des vins, tels que le goût, l'importance et la nature des cendres, l'acidité, la teneur en glycérine, etc.

« La Commission nommée par arrêté du garde des sceaux, ministre de la justice et des cultes, en date du 17 juin 1897, pour préparer le projet de décret prévu par l'art. 2 de la loi du 24 juillet 1894, s'est bornée à donner une forme juridique à l'avis émis par le Comité consultatif des arts et manufactures ; elle a adopté les rapports précités de l'alcool à l'extrait réduit comme base de la présomption de suralcoolisation, tout en laissant au prévenu la faculté de combattre et de détruire cette présomption par tous les moyens propres à éclairer le juge sur la nature du liquide incriminé.

« La Commission a arrêté le projet de décret suivant, que nous avons l'honneur de vous prier de vouloir bien revêtir de votre signature. »

DÉCRET

Le Président de la République française,

Sur le rapport du garde des sceaux, ministre de la justice et des cultes, et du ministre des finances ;

Vu l'art. 2, paragraphe 3, de la loi du 24 juillet 1894 ;

Vu l'avis émis par le Comité consultatif des arts et manufactures dans ses séances des 26 juin et 13 novembre 1895 ;

Vu l'avis émis, dans sa séance du 31 janvier 1898, par la Commission

instituée par arrêté du garde des sceaux, ministre de la justice et des cultes, en date du 17 août 1897,

Décrète :

Art. 1er. — Les vins rouges pour lesquels le rapport de l'alcool à l'extrait réduit est supérieur à 4.6 et les vins blancs pour lesquels ce rapport est supérieur à 6.5 sont présumés suralcoolisés.

Toutefois, cette présomption pourra être infirmée, lorsque la comparaison des différents éléments constitutifs des vins, leur dégustation, les conditions de leur fabrication, le lieu de leur provenance, permettront d'établir qu'ils proviennent exclusivement de la fermentation de raisins frais.

Art. 2. — Le garde des sceaux, ministre de la justice et des cultes, et le ministre des finances sont chargés, chacun en ce qui le concerne, de l'exécution du présent décret, qui sera inséré au *Bulletin des Lois* et au *Journal officiel*.

Fait à Paris, le 19 avril 1898.

FÉLIX FAURE.

Par le Président de la République :
Le garde des sceaux,
ministre de la justice et des cultes,
V. MILLARD.

Le ministre des finances,
GEORGES COCHERY.

Liste des brevets d'invention relatifs à la chimie, demandés en France du 19 janvier 1897 au 16 février 1898 (1).

274.328. — 24 janvier 1898. — **Wheeler.** — Fabrication ou production de pyrobétuline ou de son anhydride et de pellicules de ces matières; et appareils pour produire ces pellicules.

274.341. — 24 janvier 1898. — **Marino.** — Procédé de fabrication de l'acide sulfurique par la décomposition des sulfates.

274.728. — 5 février 1898. — **Vidal.** — Préparation du paramidophénol.

274.734. — 5 février 1898. — **Parent.** — Procédé perfectionné de fabrication de la baryte caustique anhydre.

274.739. — 7 février 1898. — **Taquet.** — Procédé de fabrication des nitrites.

274.793. — 9 février 1898. — **Chatagnier.** — Nouveau procédé de préparation d'une série d'espèces chimiques, et applications industrielles en résultant.

274.875. — 9 février 1898. — **Vidal.** — Préparation de l'acide cyanhydrique et d'éthers cyanhydriques.

275.080. — 16 février 1898. — **Compagnie Parisienne des couleurs d'aniline.** — Procédé de fabrication de l'acétylisoeugénol.

(1) Communication de MM. Marillier et Robelet, Office international pour l'obtention des brevets d'invention en France et à l'étranger, 42, boulevard Bonne-Nouvelle, Paris.

Le Gérant : C. CRINON.

Laval. — Imp. Parisienne L. BARNÉOUD & Cie.

TRAVAUX ORIGINAUX

Analyse rapide du lait ; nouvel appareil pour la détermination du résidu sec du lait.

Par M. Steinmann, chimiste assistant au laboratoire cantonal d'analyses de Genève.

Ces dernières années ont vu apparaître plusieurs procédés rapides d'analyse du lait. Les efforts des chimistes ont surtout porté sur le dosage de la matière grasse, et, en ce qui concerne cette dernière détermination, la méthode butyrométrique de Gerber a, sans contredit, résolu le problème, tant au point de vue de l'exactitude que de la rapidité d'exécution.

Dans l'analyse sommaire d'un lait, on se contente, en général, de prendre sa densité, sa teneur en matière grasse, et de doser son résidu sec. Les deux premières déterminations se font très rapidement ; quant à la dernière, elle exige plusieurs heures pour être effectuée.

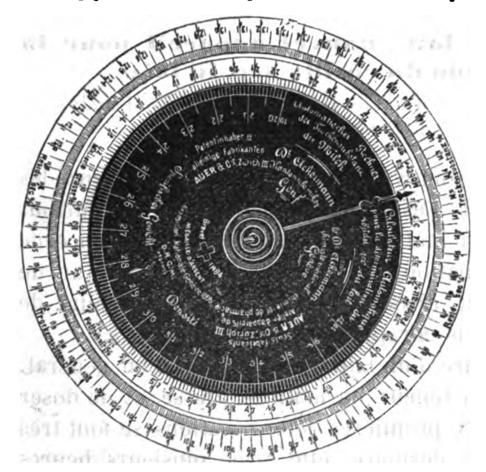
Le résidu sec peut aussi être déterminé indirectement à l'aide de la formule de Fleischmann, qui permet de calculer le résidu sec d'un lait, connaissant son poids spécifique et sa teneur en matière grasse. On constate ainsi, par expérience, que le résidu sec ainsi calculé est le même que celui obtenu par évaporation ; la différence entre les deux nombres oscille entre 0,0 à 0,2 p. 100 et ne va pas au delà de 0,03 p. 100. C'est dire que, si l'on fait la détermination directe et indirecte du résidu sec, les deux chiffres se contrôlent réciproquement, et, comme le calcul du résidu indirect dépend de la densité du lait et du dosage de la matière grasse, une erreur de détermination de l'un quelconque de ces facteurs ne peut passer inaperçue.

Malheureusement, le calcul, selon la formule de Fleischmann, est un peu long ; il existe, il est vrai, des tables donnant, à l'intersection des colonnes indiquant la matière grasse et la densité, le résidu sec cherché ; mais ces tables, à cause de la place trop grande que cela exigerait, ne peuvent prévoir tous les cas ; de là la nécessité d'interpolations qui exigent toujours un calcul et occasionnent une perte de temps.

M. le Dr Ackermann, de Genève, a imaginé un appareil qui aplanit toutes ces difficultés. C'est un calculateur automatique, donnant immédiatement et sans chiffrages le résidu sec exact correspondant à un lait dont on connaît le poids spécifique et la

teneur en beurre par litre (1). En principe, l'instrument est une règle à calcul, établie de manière à résoudre instantanément la formule de Fleischmann.

L'appareil se compose de deux disques d'inégale grandeur et disposés concentriquement. Le plus petit, muni d'une flèche, porte une graduation indiquant toutes les densités possibles du lait, depuis 1,020 jusqu'à 1,037. Sur le pourtour du grand disque, sont disposées deux échelles, dont l'une, intérieure, représente le pour cent de beurre, tandis que l'échelle extérieure indique le résidu sec jusqu'à la seconde décimale.



Il suffit, par une rotation convenable du disque intérieur, de mettre en regard le degré indiquant la densité d'un lait avec le trait de l'échelle extérieure indiquant sa teneur en matière grasse, pour que la flèche montre, sur le pourtour de l'appareil, le degré correspondant au résidu sec contenu dans le lait en question.

Les avantages que présente l'emploi de cet appareil peuvent se résumer ainsi : rapidité, exactitude, diminution des chances d'erreur, contrôle des déterminations de la densité, du résidu sec et de la matière grasse.

D'autres opérations, presque impraticables avec les tables, peuvent encore être effectuées. Il est, par exemple, très facile, connaissant le résidu sec d'un lait et sa densité, de trouver sans dosage la quantité de beurre contenue dans le lait. L'exactitude ne dépend que de la précision de la détermination des deux premiers facteurs.

Quelquefois les résultats d'analyse publiés ne mentionnent que le beurre et le résidu sec d'un lait ; l'appareil du Dr Ackermann permet de retrouver aisément la densité.

Dans certaines industries, le résidu sec du lait a une impor-

(1) On peut se procurer cet appareil chez M. A. Démichel, 24, rue Pavée, Paris. Prix : 4 fr. 50.

tance considérable (fromageries, fabriques de lait condensé et de produits au lait, etc.). Il est évident qu'un instrument donnant sans calcul le résidu sec du lait facilitera à ces industries le moyen de payer le lait qu'elles emploient selon sa valeur intrinsèque, c'est-à-dire selon sa teneur en résidu sec.

Nul doute que ce nouvel appareil ne soit promptement dans les mains de tous les intéressés, car ses avantages sont évidents.

Dosage de l'acide formique en présence d'acide acétique et de corps organiques facilement oxydables.

Par M. Alexandre Leys.

Le dosage de l'acide formique en présence d'autres corps organiques, tels que l'acide acétique, l'alcool, offre des difficultés de nature spéciale. La distillation ne permet qu'un isolement imparfait et l'emploi direct des oxydants est la plupart du temps impossible.

M. Franz Freyer a bien donné, il y a quelques années, dans la *Chemiker Zeitung*, un procédé de titrage de l'acide formique en solution acétique, mais ce procédé perd toute sa valeur quand les produits ne sont pas rigoureusement purs, et il est inapplicable en présence de l'alcool.

Nous avons trouvé une réaction qui nous a permis de vaincre ces difficultés et de doser avec rigueur l'acide formique mélangé, soit avec l'acide acétique, soit avec l'alcool méthylique ou éthylique, soit enfin avec les aldéhydes correspondantes. D'autres corps, à n'en pas douter, viendront, tôt ou tard, s'ajouter à cette liste forcément limitée.

Si l'on prend une solution d'acétate mercurique et qu'on y verse des quantités minimes d'acide formique, aucune réaction ne semble se produire à la température ordinaire.

Le mélange reste limpide, et ce n'est que quelques heures plus tard que des écailles nacrées d'une grande légèreté commencent à se déposer dans la vase fermé pour empêcher toute évaporation. Ce sont des cristaux d'acétate mercureux, dont le dépôt augmente pendant 8 à 15 jours, suivant la température et les quantités réagissantes. On voit également de fines bulles de gaz se dégager de la masse. Avec de plus fortes quantités d'acide formique, le sens de la réaction ne change pas. On n'observe aucun trouble par le mélange avec l'acétate mercurique, seulement le dépôt met moins de temps à se produire, et, au lieu d'être formé d'écailles cristallines légères, il semble différer

quelque peu et prend la forme d'un précipité blanc pulvérulent

Cette réaction, lente à se déterminer à la température ordinaire, se fait avec rapidité quand on chauffe jusqu'à l'ébullition. On voit des bulles de gaz de plus en plus nombreuses se dégager sur les parois du vase et simuler même l'ébullition, bien que celle-ci ne soit pas encore commencée.

On arrête de chauffer au premier bouillon, et déjà l'on voit de légers cristaux flotter à la surface. Par le refroidissement, tout le liquide se remplit de cristaux d'une blancheur éclatante, simulant une prise en masse.

La présence d'acide acétique, d'alcool ou d'aldéhyde n'empêche nullement cette réaction, mais, quand leurs proportions deviennent considérables, le volume du précipité varie. Les cristaux sont plus grenus, plus denses et n'occupent plus toute la masse. Néanmoins, les analyses réitérées que nous avons faites nous ont toujours montré le même rapport entre l'acide formique agissant et les quantités de mercure trouvées à l'état de sel mercureux. Nous croyons donc, quoique nous ne l'ayons pas encore vérifié, que nous avons affaire à deux genres de cristaux d'acétate mercureux, dont l'un au moins renferme une certaine quantité d'eau.

Quoi qu'il en soit, la réaction est toujours totale quand on a atteint la température d'ébullition du mélange ; et, en effet, dans les divers cas, si l'on sépare les cristaux par filtration, le liquide filtré ne se trouble plus, même au bout de plusieurs jours.

Voici, selon nous, ce qui se passe :

L'acide formique déplace l'acide acétique de l'acétate mercurique, qui est instable, et se change spontanément en formiate mercureux, ainsi que l'a reconnu Liebig. Le formiate mercureux est à son tour attaqué par l'acide acétique, et il se forme de l'acétate mercureux, qui cristallise. Cette réaction peut se représenter de la façon suivante :

$$2\left.\begin{array}{l}CH^3-CO.O.\\CH^3-COO\end{array}\right\rangle Hg+4H-CO.OH=4CH^3-CO.OH+2\left.\begin{array}{l}H-CO.O\\H-CO.O\end{array}\right\rangle Hg$$

$$2\left.\begin{array}{l}H-CO.O\\H-CO.O\end{array}\right\rangle Hg=\left.\begin{array}{l}H-COO\\H-COO\end{array}\right\rangle Hg^2+H-CO.OH+CO^2$$

$$\left.\begin{array}{l}H-COO\\H-COO\end{array}\right\rangle Hg^2+2CH^3-CO.OH=\left.\begin{array}{l}CH^3-COO\\CH^3-CO.O\end{array}\right\rangle Hg^2+2H-CO.OH$$

La destruction d'une seule molécule d'acide formique suffit à l'accomplissement de ce cycle, et il se dépose une molécule d'acétate mercureux.

Ajoutons que la caractéristique de cette réaction est de se produire avec les quantités les plus minimes d'acide formique :

10 milligr., introduits dans une solution d'acétate mercurique, produisent, même à froid, un volumineux dépôt.

Pour reproduire les expériences que nous venons de décrire, il faut se servir de solutions d'acide formique à 1 p. 100; une concentration plus forte donne de moins bons résultats On prend un vase de Bohême portant un trait de jauge à 100 cc.; on y verse 10 cc. de la solution acide, 20 cc. d'une solution d'acétate mercurique à 20 p. 100; on complète à 100 avec de l'eau distillée et on chauffe jusqu'à l'ébullition. On arrête sitôt celle-ci atteinte, et on laisse refroidir lentement. Après avoir reconnu, par de nombreuses analyses, que la précipitation d'une molécule d'acétate mercureux correspondait bien à la destruction de H – COOH, ayant trouvé un moyen commode de peser le sel mercureux produit, nous avons établi la méthode de dosage qui va suivre et qui est rigoureuse.

Cas d'un mélange d'acide acétique et d'acide formique. — On commence par prendre le titre acidimétrique du mélange, et on évalue le tout en acide acétique. Ici il faut distinguer deux cas :

Premier cas. — Le mélange est riche en acide acétique et ne renferme qu'une faible quantité d'acide formique. On étend d'eau, s'il est nécessaire, de façon à avoir un liquide d'une richesse de 20 à 30 p. 100.

Deuxième cas. — Le mélange atteint la proportion de 1 d'acide formique, pour 20 d'acide acétique. A partir de ce rapport, et pour tout rapport supérieur, on étend d'eau de façon à avoir une acidité de 2 p. 100.

En possession d'une liqueur suffisamment étendue, on en prélève 10 cc., que l'on verse dans un verre de bohême portant, vers le tiers de sa hauteur ; un trait de jauge à 100 cc.; on y ajoute de 20 à 30 cc. d'une solution d'acétate mercurique à 20 p. 100, et on complète au trait avec de l'eau distillée.

La quantité relativement grande d'acétate mercurique ainsi mise en présence est nécessaire, car nous avons reconnu que le sel mercureux produit n'est stable qu'en présence de cet excès. Quand la proportion n'en est pas suffisante, il ne tarde pas à s'altérer, devient gris en abandonnant du mercure.

On chauffe alors, de façon à atteindre l'ébullition en 7 ou 8 minutes, et dès que celle-ci est commencée, on retire le feu et on laisse refroidir jusqu'au lendemain. Le produit obtenu est d'un blanc éclatant. On le recueille sur un entonnoir dans la douille duquel on a introduit un tampon de coton de verre, et on entraîne les parties adhérentes au verre au moyen du filtrat que l'on reverse dans le vase où s'est opérée la réaction. Quand le vase ne ren-

ferme plus trace de précipité, on laisse égoutter l'entonnoir, puis on lave quatre ou cinq fois avec de l'alcool à 95° renfermant 2 cc. pour 100 d'acide acétique cristallisable.

Cette légère acidité empêche la solution d'acétate mercurique qui imprègne les cristaux d'être décomposée par l'alcool fort et permet ainsi un lavage parfait du dépôt. On termine par deux ou trois lavages à l'alcool neutre à 95° sur l'entonnoir, pour enlever toute trace d'acide acétique, et finalement on se débarrasse de l'alcool par quelques lavages à l'éther anhydre. On laisse le produit se dessécher, soit à l'air libre ou plus rapidement dans une cloche où l'on fait le vide, et on obtient sur le filtre une masse feutrée d'un magnifique blanc argenté, ressemblant vaguement à des paillettes d'acide borique. On dissout rapidement les cristaux dans l'acide azotique étendu de son volume d'eau.

Pour obtenir de bons résultats, il faut que l'action soit presque instantanée, afin d'éviter une légère précipitation de mercure ; mais, alors même qu'elle se produirait, la quantité de mercure précipité est tellement minime que l'erreur est négligeable.

Du reste, ce léger louche disparaît de lui-même par quelques heures de repos. On plonge brusquement dans l'acide azotique l'entonnoir avec ce qu'il contient, puis on le retire en le lavant convenablement. On complète à un volume donné, et il ne reste plus qu'à doser le mercure à l'état de sel mercureux dans la solution.

On prélève 10 cc. de la solution d'azotate mercureux ; on étend d'une grande quantité d'eau, et on précipite par un léger excès de chlorure de sodium. Après un repos suffisant pour que le liquide qui baigne le précipité se soit éclairci, on recueille le chlorure mercureux sur un filtre taré. On lave jusqu'à neutralité du liquide filtré, et on porte à l'étuve à 100 degrés. Il importe de ne laisser le chlorure mercureux exposé à la température de 100 degrés que le temps strictement nécessaire à la dessiccation, car nous avons reconnu que, même à cette température, il se produit une volatilisation sensible du produit.

Le tableau suivant montre cette perte :

	Poids du précipité	Perte
1er jour.	0 gr. 066	»
2e id.	0 061	5 milligrammes
3e id.	0 056	10 id.
4e id.	0 051	15 id.
5e id.	0 048	18 id.

On multiplie le poids de chlorure mercureux trouvé par 0,0976,

afin d'obtenir l'acide formique correspondant. Pour avoir le facteur 0,0976, on s'appuie sur les considérations suivantes :

La destruction d'une molécule d'acide formique amène la précipitation d'une molécule d'acétate mercureux; mais, pour le dosage, l'acétate étant converti en chlorure, on peut écrire :

$$471\,X = 46 \qquad \text{d'où} \qquad X = 0{,}0976$$

Les divers échantillons d'acide formique que nous avons essayés nous ont donné des résultats absolument concordants. Nous les amenions tous à renfermer 1,30 pour 100 d'acide réel. Nous en prélevions 10 cc., soit 0 gr. 130, que nous mettions dans le vase à réaction, en y ajoutant 2 cc. d'acide acétique cristallisable, avant de compléter par le sel de mercure et l'eau. Voici une série de résultats :

1er résultat. . . .	0 gr.	132
2e id.	0	129
3e id.	0	1289
4e id.	0	1288

Ce tableau montre les déterminations obtenues sur un mélange de 2 d'acide acétique et de 0,130 d'acide formique, autrement dit sur un acide acétique renfermant 93,9 d'acide acétique réel et 6,10 d'acide formique.

Les expériences que nous avons faites nous autorisent à avancer qu'on obtiendrait des résultats tout aussi rigoureux avec un acide renfermant 99 p. 100 d'acide acétique et 1 p. 100 d'acide formique.

Cas d'un mélange d'acide formique avec l'alcool. — Après avoir déterminé l'acidité, on étend d'eau pour amener le liquide à marquer de 1 à 2 p. 100. On en verse 10 cc. dans le verre où se fera la réaction ; puis, avant d'ajouter l'acétate mercurique, on met 2 cc. d'acide acétique cristallisable, pour empêcher sa précipitation. On continue ensuite comme précédemment, et l'on obtient, ou le produit déjà décrit ; ou bien, quand la proportion d'alcool est notable, des cristaux grenus et denses dont nous avons également parlé. De toute façon, les résultats sont aussi précis. Pour 0 gr. 130 d'acide mis en réaction dans l'alcool à 30°, nous avons trouvé 0,129.

Cas d'un mélange d'acide formique, d'acide acétique et d'alcool. — On opère comme précédemment, en négligeant toutefois d'ajouter de l'acide acétique, si la proportion en est déjà forte dans la liqueur.

Tout ce que nous venons de dire pour l'alcool éthylique ou méthylique peut se répéter pour leurs aldéhydes pures ou

mélangées à eux. Nous inclinons même à penser, sans pouvoir l'affirmer, puisque nous n'avons pas vérifié, que beaucoup d'autres corps organiques pourront être présents sans nuire à la réaction.

Sans trop nous étendre sur les applications dont ce procédé est susceptible, nous indiquerons cependant les suivantes :

Détermination des petites quantités d'acide formique qui se trouvent dans certains spiritueux naturels, et, par là, moyen de les différencier des produits factices.

Détermination des petites quantités d'acide formique qui, mélangées à l'acide acétique, se trouvent dans le formol du commerce.

Moyen de titrer l'aldéhyde formique après oxydation.

Enfin, moyen de déceler et de titrer l'alcool méthylique mélangé à l'alcool de vin, quand on sera en possession d'une méthode d'oxydation transformant les alcools en acides sans attaquer ces derniers.

Moyen de reconnaître la présence de l'oxyde de carbone dans l'air confiné

Par M. Ferdinand Jean.

L'emploi des appareils de chauffage à combustion lente, des poêles au pétrole, au gaz, se répandant de plus en plus dans les usages domestiques, il y a lieu de se préoccuper des intoxications lentes par l'oxyde de carbone, toujours à redouter avec les appareils de chauffage, et on comprend combien il serait utile d'avoir un procédé simple et pratique permettant de déceler la présence, dans les appartements, ateliers, etc., de ce poison gazeux.

La recherche de l'oxyde de carbone dans les espaces confinés s'effectue en examinant au spectroscope le sang d'un oiseau ayant séjourné dans l'atmosphère suspecte ; les bandes d'absorption, très caractéristiques, décèlent les plus petites quantités d'oxyde de carbone. Ce procédé, qui est employé dans les recherches toxicologiques, est d'une technique trop délicate et trop spéciale pour qu'on puisse l'utiliser à la surveillance journalière de l'air des pièces chauffées.

M. A. Marmet a conseillé, pour cette recherche, l'emploi d'un réactif spécial et un mode opératoire si simple, qu'il est à la portée de tout le monde (1). Le réactif s'obtient en faisant bouillir un litre d'eau distillée, additionnée de quelques gouttes d'a-

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1897, p. 163.

cide azotique, avec quelques gouttes d'une solution de permanganate de potasse, jusqu'à ce qu'elle prenne la coloration rose persistante ; on laisse refroidir, puis on ajoute 1 gramme de permanganate cristallisé et 50 cc. d'acide azotique pur ; on obtient ainsi une solution A, que l'on conserve dans un flacon de verre bouché à l'émeri.

D'autre part, on obtiendra une solution B, en dissolvant 1 à 2 gr. de nitrate d'argent dans un litre d'eau distillée.

Au moment de l'expérience, on mélange dans un verre bien propre :

Liqueur A	1 cc.
Liqueur B	20 cc.
Acide azotique pur . .	1 cc.
Eau distillée.	50 cc.

Pour opérer, on prend deux flacons à l'émeri, que l'on remplit avec de l'eau distillée. On vide le premier dans la pièce dont on veut examiner l'air suspect ; puis le second à l'air libre, pour le remplir d'air normal, ce dernier flacon devant servir de témoin ou de base de comparaison.

Après avoir placé les deux flacons sur une feuille de papier blanc, on verse dans chacun d'eux 25 cc. de réactif ; on les bouche et on les abandonne à eux-mêmes. Au bout d'un certain nombre d'heures, qui peut atteindre 24, le réactif du flacon qui renferme l'air puisé dans la pièce sera décoloré s'il y a présence d'oxyde de carbone, alors que le flacon témoin sera encore nettement coloré en rose.

A l'aide de ce procédé, M. Marmet a pu constater la présence de l'oxyde de carbone dans une prise d'air, près d'un poêle à anthracite, au moment où on le chargeait, et dans une pièce chauffée par un poêle à combustion lente, après une saute de vent, le baromètre ayant baissé de 10 millim. en deux heures ; dans ce dernier cas, le réactif s'est décoloré en moins de deux heures.

Comme le permanganate de potasse est décoloré par les matières organiques et que l'air confiné contient toujours des matières réductrices, le réactif de M. Marmet peut donner des indications peu sûres ; aussi il nous semblerait préférable d'insuffler, à l'aide d'une poire en caoutchouc munie d'une soupape, l'air suspect, à travers une solution de chlorure cuivreux qui fournit un précipité rouge caractéristique en présence de l'oxyde de carbone ; on agirait ainsi sur un plus grand volume d'air, et la présence de l'oxyde de carbone serait mise en évidence d'une façon certaine.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Dosage du perchlorate dans les nitrates de soude et de potasse. — MM. BLATTNER et BRASSEUR (*Bull. Soc. Chim.*, 20 juin 1898, p. 539). — Les auteurs ont établi la méthode suivante de dosage du perchlorate dans les nitrates alcalins :

Le chlore du chlorure de sodium est d'abord dosé par la méthode ordinaire. D'autre part, 5 ou 10 gr. du nitrate sec et pulvérisé sont mélangés avec 8 ou 15 gr. de chaux pure, obtenue par calcination du carbonate précipité, introduits dans un creuset couvert et chauffés pendant quinze minutes sur un Bunsen. Après refroidissement, on dissout le résidu de la calcination dans de l'acide nitrique dilué, exempt de chlore, et, dans cette solution, on dose le chlore par le nitrate d'argent. On a ainsi le chlore du chlorure, du chlorate et du perchlorate.

La différence donne la teneur en perchlorate.

En opérant sur des mélanges artificiels de nitrates et perchlorate de potasse, cette méthode a donné les résultats suivants :

Mélange à	1	p. 100 de perchlorate.	1.010 p. 100	
Id.	2	id.	2.026 et 2.012	id.
Id.	3	id.	3.015 et 3.006	id.

Comme on le voit, ce procédé ne laisse rien à désirer sous le rapport de l'exactitude.

Séparation du nickel et du cobalt par le nitrite de potasse. — MM. SCHLAGDENHAUFFEN et FAGEOT (*Bulletin commercial* du 31 mai 1898). — Les traités d'analyse recommandent, pour pratiquer la séparation du nickel et du cobalt, d'ajouter aux solutions métalliques concentrées du nitrite de potasse en solution également concentrée et un excès d'acide acétique. Or, ces indications sont insuffisantes pour arriver à des résultats toujours identiques. MM. Schlagdenhauffen et Fageot ont fait un grand nombre d'analyses, qui leur ont démontré qu'en opérant avec des solutions concentrées de nitrite de potasse, il est impossible d'obtenir le précipité jaune, bien connu, de nitrite de cobalt et de potasse. Le précipité qui se produit est toujours plus ou moins brun, parce qu'il contient plus ou moins de nickel.

Pour obtenir un précipité jaune, exempt de nickel, il faut opérer de la manière suivante : on prend une solution concentrée du sel métallique à analyser, à laquelle on ajoute une solution de nitrite de potasse, saturée à froid, qu'on étend de 5 volumes d'eau ; on ajoute ensuite 15 à 30 cc. d'acide acétique pour 1 gr. de chlorure. On peut, avec ce procédé, reconnaître des traces de cobalt dans le nickel et réciproquement.

Sur cinq échantillons de nickel vendus comme purs, MM. Schlagdenhauffen et Fageot n'en ont trouvé qu'un seul qui fut exempt de cobalt.

Dosage des nitrites dans les eaux. — M. L. ROBIN (*Journal de pharmacie et de chimie* du 15 juin 1898). — La méthode proposée par M. Robin repose sur ce fait qu'en ajoutant à une solution d'un nitrite de l'iodure de potassium pur, puis de l'acide acétique, il y a mise en liberté d'une quantité d'iode qui est invariable pour une quantité donnée d'acide nitreux ; l'iode libre est dosé à l'aide de l'hyposulfite de soude.

Mode opératoire. — Si l'eau n'est pas limpide, on la filtre ; si elle est colorée, on l'additionne de sulfate d'alumine, puis de carbonate de soude, comme dans la méthode à la métaphénylène-diamine ; on peut encore ajouter, à 100 cc. d'eau, 2 cc. d'acide acétique cristallisable et distiller 50 cc. Si l'eau contient de l'acide sulfhydrique, on en traite 125 cc. par le sulfate d'argent ; on filtre et on distille 50 cc.

On prend donc 50 cc. de l'eau à examiner, qu'on additionne de 2 cc. d'une solution d'iodure de potassium à 20 p. 100 ; on ajoute ensuite 2 cc. d'acide acétique cristalisable ; on agite et on laisse au repos pendant une demi-heure ; après avoir ajouté un peu d'empois d'amidon, on dose l'iode libre avec une solution d'hyposulfite de soude pur, préparée en étendant à un litre 50 cc. de la solution décinormale (à 24 gr. 764 par litre) ; on cherche ensuite dans le tableau ci-dessous la quantité d'acide nitreux par litre.

Centim. cubes d'hyposulfite.	Acide nitreux par litre.	Centim. cubes d'hyposulfite.	Acide nitreux par litre.	Centim. cubes d'hyposulfite.	Acide nitreux par litre.	Centim. cubes d'hyposulfite.	Acide nitreux par litre
	Milligr.		Milligr.		Milligr.		Milligr.
0.4	0.1	7.3	1.1	13.3	2.1	16.4	3.1
0.9	0.2	8.0	1.2	13.7	2.2	16.5	3.2
1.4	0.3	8.8	1.3	14.2	2.3	16.6	3.3
2.1	0.4	9.6	1.4	14.4	2.4	16.8	3.4
2.7	0.5	10.5	1.5	14.9	2.5	17.0	3.5
3.5	0.6	11.1	1.6	15.2	2.6	17.3	3.6
4.3	0.7	11.6	1.7	15.5	2.7	17.4	3.7
4.9	0.8	11.9	1.8	15.8	2.8	17.5	3.8
5.9	0.9	12.2	1.9	16.0	2.9	17.6	3.9
6.6	1.0	12.7	2.0	16.3	3.0	17.7	4.0

On peut, par cette méthode, doser des quantités d'acide nitreux ne dépassant pas 1/10 de milligr. par litre ; sa sensibilité est supérieure à celle de la méthode à la métaphénylène-diamine.

Ce procédé n'exige ni tube gradué, ni colorimètre.

Si, pendant le dosage, la teinte devient de suite jaune brun, il faut diluer l'eau à essayer.

L'iodure de potassium employé doit être exempt d'iodate.

Essai de la théobromine. — M. FRANÇOIS (*Journ. de pharm. et de chim.* de juin 1898, p. 521). — La théobromine est un des corps, qui, par leur prix élevé, sont susceptibles d'être falsifiés. L'auteur, ayant souvent à essayer la théobromine, applique trois réactions d'identité et un essai basé sur la faible solubilité de la théobromine dans l'alcool à 95°.

La falsification habituelle de ce corps étant une addition de caféine, on a déterminé exactement la solubilité de ces deux produits dans l'alcool à 95° pour une température de 21 degrés.

Réactions d'identité. — 1° Dissoudre à chaud, dans un tube à essai, 0 gr. 10 de théobromine avec 1 cc. d'AzO^3H et 2 cc. d'eau ; ajouter 10 cc. de solution d'azotate d'argent à 10 p. 100. Chauffer jusqu'à ce que la liqueur soit limpide. Par refroidissement, il se dépose des cristaux en aiguilles.

2° Dans un petit matras, dissoudre 0 gr. 10 du corps avec 2 cc. d'eau et 1 cc. d'HCl. Ajouter 10 cc. d'eau bromée saturée. Chasser l'excès de brome par la chaleur et continuer à chauffer jusqu'à ce que le liquide soit incolore. La liqueur froide teint la peau en rouge. 2 cc. de cette liqueur, additionnés d'une goutte de sulfate ferreux à 5 p. 100 et de 2 à 3 gouttes d'ammoniaque, prennent une teinte intense bleu indigo (Réaction commune à la caféine).

3° Dans un tube à essai, dissoudre à chaud, 0 gr. 10 de théobromine dans un mélange de 2 cc. d'eau et 1 cc. d'HCl. Ajouter 10 cc. de solution décinormale d'iode. Il se forme un précipité, on laisse déposer. Décanter le liquide surnageant, soit les 2/3 environ. Ajouter sur le précipité 10 c. d'iodure de potassium à 10 p. 100. Chauffer à 80 degrés, jusqu'à dissolution du précipité. Par refroidissement, il se dépose des cristaux noir-verdâtre.

Essai : On procède aux opérations suivantes : *Calcination* dans une capsule de platine, qui ne doit pas laisser de résidu.

Point de fusion. — Il est difficile de le prendre exactement (308-340 degrés).

Détermination de la solubilité. — A la température de 20 degrés, mettre 2 gr.5 de théobromine dans un matras de 50 cc.; compléter avec de l'alcool; agiter fréquemment pendant 24 heures. Filtrer. Prélever 10 cc. Evaporer dans un cristallisoir taré, sous une cloche avec SO^4H^2. Le résidu ne doit pas peser plus de 0 gr.005. L'auteur a déterminé avec soin les solubilités de ces deux corps dans l'alcool à 95°. On maintenait dans une étuve réglée à 21 degrés l'alcool à 95° en présence d'un excès de théobromine. Après 48 heures, on filtrait et on prélevait 10 cc., qui étaient évaporés sur SO^4H^2. On pesait le résidu.

On répétait cette opération sur la théobromine non dissoute. Les chiffres trouvés sont constants : 10 cc. d'alcool, saturé de théobromine à 21 degrés, contiennent 0 gr. 0045 de théobromine en solution.

10 cc. d'alcool, saturé de caféine à 21 degrés, renferment 0,0930 de caféine.

Une théobromine à 10 p. 100 de caféine donnerait, comme résidu d'évaporation, 0 gr. 0550, au lieu de 0,0045. Les résidus d'évaporation sont cristallisés en aiguilles permettant de reconnaître la caféine.

Procédé officiel pour le dosage du beurre dans la margarine. — MM. A MUNTZ et COUDON (*Bulletin du Ministère de l'Agriculture*, novembre 1897). — Les nombreux travaux faits sur la recherche de la margarine dans le beurre permettent de reconnaître le mélange frauduleux quand il est fait dans certaines proportions ; mais il suffit de constater, dans le beurre, la présence d'une quantité de margarine, si minime qu'elle soit, pour faire considérer le beurre comme fraudé. Pour la margarine, la loi du 10 avril 1897 a fixé à 10 p. 100 le maximum de beurre qu'elle peut contenir, en comprenant, non seulement le beurre ajouté en nature, mais aussi celui apporté par le lait pendant la fabrication. Il devient donc nécessaire de doser exactement le beurre contenu dans la margarine. Or, les diverses graisses employées dans la fabrication de la margarine ne présentent que des différences insignifiantes, et leur substitution les unes aux autres ne changent pas les résultats de l'analyse: elles sont constituées en totalité par des glycérides à acides gras fixes. Le beurre, au contraire, contient une notable proportion de glycérides à acides volatils qui, sans être invariable, est cependant comprise entre des limites assez rapprochées. La différence est si grande que la plus petite quantité de beurre introduite dans ces graisses augmente dans une proportion frappante leur teneur en acides volatils.

Leur dosage rigoureux dans les graisses doit être fait de la manière suivante :

La margarine est d'abord débarrassée, par fusion à 60 degrés et filtration, de l'eau et de la caséine qu'elle contient, le dosage ne pouvant être effectué que sur le corps gras lui-même. La graisse filtrée est introduite encore liquide dans 2 ou 3 flacons secs, qui sont remplis entièrement, bouchés et conservés à l'abri de la lumière, afin qu'il soit possible de vérifier les opérations s'il y a lieu.

Pour la saponification, on introduit 5 gr. de graisse fondue et homogène dans un verre cylindrique à bec et taré exactement ; avant qu'elle soit figée, on ajoute 2 cc. 5 d'une solution saturée à la température de 20 degrés de potasse purifiée par dissolution dans l'alcool (120 gr. KOH dans environ 100 cc. d'eau).

Après une agitation prolongée, la masse, qui s'est échauffée et épaissie, est portée à l'étuve à 40-50 degrés, et la saponification est complète quand la matière est devenue dure. On redissout le savon formé dans 80 cc. d'eau bouillante; on introduit cette solution dans le ballon à distillation et on lave le verre avec de petites quantités d'eau bouillante. Ce ballon, d'une capacité d'environ 400 cc., a un col étiré, par lequel on le relie au refrigérant, et il porte un tube soudé permettant l'introduction de l'eau.

Les acides gras sont mis en liberté en versant dans le ballon une quantité mesurée d'acide phosphorique, saturant la potasse et ne donnant au liquide qu'une réaction acide nette : quelques grains de pierre ponce sont ajoutés pour faciliter l'ébullition. Avant la distillation, on a soin de chasser l'acide carbonique que la potasse aurait pu absorber; on soumet pour cela le ballon au vide pendant une dizaine de minutes.

Le ballon relié au refrigérant est placé dans un bain de chlorure de calcium bouillant à 120 degrés et à niveau constant. Le liquide distillé est reçu sur un petit filtre Berzelius, préalablement mouillé et placé au-dessus d'une carafe jaugée de 400 cc.

On distille presque entièrement les 100 cc. qui ont servi à dissoudre le savon, puis on ajoute, par la tubulure latérale, qui porte une pince et un caoutchouc, environ 20 cc. d'eau bouillante, avec une pipette dont le bout étiré est, au préalable, introduit dans le caoutchouc. Lorsque ces 20 cc. ont été distillés, on répète l'opération, jusqu'à ce que l'on ait recueilli 400 cc.

Le titrage du liquide distillé est fait avec l'eau de chaux en présence de la phenol-phtaléine; les acides volatils sont exprimés en acide sulfurique monohydraté, le titre de l'eau de chaux ayant été pris avec l'acide sulfurique titré.

Ce mode opératoire, rigoureusement établi, a donné les résultats suivants sur les substances qui entrent dans la constitution de la margarine.

		Acides volatiles exprimés en SO^4H^2 pour 100 parties de matière grasse fondue et filtrée
Oléo (diverses provenances).......	1er échantillon.	0 gr. 034
	2e » .	0 047
	3e » .	0 060
Premiers jus (diverses provenances).	1er échantillon.	0 047
	2e » .	0 064
	3e » .	0 069
Neutrale (Saindoux).............		0 043
Huiles........................	Sésame.......	0 038
	Coton........	0 039
	Arachide.....	0 043
Beurre........................		3 305

La différence entre le beurre et les matières premières de la

margarine est donc bien établie par l'absence presque complète de glycérides à acides volatils dans ces dernières. Le beurre, au contraire, en contient une forte proportion, toujours à peu près constante. Le dosage des acides volatils est donc une opération permettant de déterminer la quantité de beurre introduit dans la margarine, et si, dans des cas exceptionnels, la méthode peut donner quelques incertitudes, elles ne sont pas assez grandes pour empêcher de reconnaître si le beurre est bien dans les limites qui lui sont assignées.

Il convient d'interpréter les résultats fournis par le dosage du beurre ainsi établi, en vue de savoir si la margarine contient réellement plus de 10 p. 100 de beurre, c'est-à-dire si elle se trouve dans les conditions légales ou si elle dépasse la limite fixée et constitue alors un mélange frauduleux. Cependant une tolérance de 3 à 4 p. 100 au-dessus de la limite légale peut être admise, tant à cause de quelques incertitudes de dosage que de la teneur variable en beurre du lait introduit dans la margarine. D'ailleurs, l'addition de petites quantités de beurre en plus de celles tolérées n'auraient aucun intérêt ; car, fut-elle de 5 à 10 p. 100, cette surcharge ne serait pas suffisante pour donner à la margarine l'aspect du beurre et le faire vendre comme tel.

X. R.

Sur l'huile de croton. — M. JAVILLIER (*Journ. de pharm. et de chimie*, juin 1898, p. 525). — Les Pharmacopées de différents pays et les traités de pharmacie donnent, sur quelques-uns des caractères physiques de l'huile de croton, des renseignements contradictoires.

Ces divergences tiennent à ce que les auteurs ont opéré sur des huiles provenant de fabrication différente. C'est ce qui ressort des expériences suivantes ; 3 huiles ont été préparées : la 1re par pression double, la 2e par lixiviation avec de l'éther à 0,758, la 3e par double digestion à 75 degrés dans l'alcool à 95°.

Les rendements sont très différents :

Pression (avec petite presse à teinture).	12,5	p. 100
Lixiviation par l'éther	38	—
Digestion dans alcool à 95°	12	—

Solubilité dans l'alcool : *Huile par pression.* — 1 volume d'huile et une quantité d'alcool à 95° inférieure à un volume se mélangent intimement. Si l'on ajoute plus d'un volume d'alcool, le liquide se sépare en 2 couches. Lorsqu'on chauffe 1 volume d'huile avec 2 volumes d'alcool, on obtient une solution complète à 75 degrés. Au-dessous de 75 degrés, l'huile se sépare en partie.

Cette partie, à la température normale, est égale aux $\frac{8}{10}$ du volume initial.

Huile par l'éther. — Elle donne lieu aux mêmes remarques.

Huile par l'alcool. — Elle est soluble à froid, mais cette solubilité peut varier avec l'âge de l'huile.

Point de congélation. — L'huile par pression et par l'éther se congèlent à — 7 degrés ; l'huile par l'alcool à — 8 degrés ; mais elles commencent à s'épaissir avant 0 degré.

Constantes chimiques.— Indice d'iode.— L'indice d'iode a été déterminé par la méthode de *Hübl.* — On pèse 0 gr. 50 d'huile, on dissout dans 10 cc. de chloroforme ; on verse le tout dans un flacon à large ouverture, bouché à l'émeri ; on ajoute 20 cc. de solution alcoolique d'iode et 20 cc. de solution alcoolique de bichlorure de mercure ; on laisse en repos pendant 2 heures. On a préparé un flacon témoin contenant les mêmes proportions des différentes liqueurs, sauf l'huile.

Au contenu du 1er flacon, on ajoute 20 cc. d'iodure de potassium au 1/10 et 50 cc. d'eau distillée. On titre l'iode en excès par l'hyposulfite de soude. On fait la même opération sur le 2e flacon.

La différence des nombres fournis par le 1er et le 2e flacon est rapportée à 100 d'huile et calculée en iode.

	Indice.
Huile par pression.	109
— l'éther	108
— l'alcool	91,20

L'indice de l'huile du commerce est de 102. Elle est préparée par pression, suivie de digestion dans l'alcool à 80 degrés.

Indice de saponification ou indice de Kœttstorfer. — 5 gr. d'huile sont saponifiés au bain-marie avec 60 cc. d'une solution alcoolique de potasse normale. La saponification s'effectue en moins d'une demi-heure. On distille l'alcool, on dessèche le savon, qui est repris ensuite par 150 cc. d'eau bouillante.

La solution de savon est très foncée ; on l'étend à 1000 ; on dose l'alcali en excès sur 50 cc. à l'aide d'une solution normale de SO^4H^2 au 1/5, avec la phtaléine comme indicateur.

Les chiffres suivants expriment le nombre de milligr. de potasse nécessaire pour saponifier 1 gr. d'huile.

	Indice.
Huile par pression . .	192,9
— l'éther . . .	194,5
— l'alcool. . .	260,6
— commerciale . .	205,6

Indice d'acidité. — Un poids déterminé d'huile est dissous dans l'éther pur, et on titre directement les acides libres avec une solution normale décime de potasse alcoolique.

	Indice.
Huile par pression.	27,3
— l'éther	30,9
— l'alcool	60,1

On voit, en résumé, que les indices de l'huile à l'alcool s'éloignent considérablement des indices des 2 autres huiles. Ceux de ces dernières se rapprochent sans se confondre.

Valeur de la teinture de gaïac comme réactif des agents d'oxydation. — M. P. BRETEAU (*Journ. de Pharmacie et de Chimie* du 15 juin 1898, p. 569). — La résine de gaïac est indiquée comme un réactif sensible du sang, du sulfate de cuivre, de l'acide cyanhydrique, du phosphore, des oxydases, etc., soit par action directe, soit en présence d'essence de térébenthine. L'auteur a observé que la coloration bleue peut se produire dans des cas non signalés et prêter ainsi à des confusions, et qu'en faisant varier les conditions dans lesquelles on l'emploie, ce réactif peut être infidèle. D'après Schœnbein, si l'on mêle à volumes égaux de la teinture de gaïac et du térébenthène aéré, après agitation avec de l'eau, le précipité de résine se colore en bleu intense. L'auteur a observé que cette réaction n'est pas infaillible et que le bleuissement ne se produit pas si l'on agite le térébenthène aéré avec un mélange d'eau et de teinture de gaïac. Si, à quelques cc. d'eau distillée on ajoute une goutte de sang et un peu de teinture de gaïac, il ne se produit rien, mais l'addition d'une goutte de térébenthène aéré détermine un bleuissement immédiat. Pour savoir si cette réaction est spéciale à l'oxyhémoglobine, l'auteur a additionné du sang frais défibriné de son volume d'eau distillée et d'un grand excès d'alcool; après filtration et essorage, la poudre a été épuisée par l'eau distillée. Après avoir ajouté un peu d'acide tartrique, pour enlever les dernières traces d'oxyhémoglobine, la solution est incolore. Si, à cette solution, on ajoute quelques gouttes de teinture de gaïac et une goutte d'essence de térébenthine, il se produit un bleuissement en quelques secondes. La solution, portée à l'ébullition, donne encore la réaction; le bleu est stable, mais la présence d'acides minéraux, de sulfate de quinine entrave le phénomène.

Le même traitement, appliqué à du sang putréfié, à du sang coagulé par la chaleur, a toujours déterminé le bleuissement de la teinture de gaïac. Il existe donc dans le sang une substance très stable, autre que l'oxyhémoglobine, qui donne la même réaction.

Le même phénomène se produit avec le lait, mais l'oxalate d'ammoniaque entrave la réaction; or, si le petit lait bleuit la teinture de gaïac comme le fait le sang, les confusions sont possibles, et le réactif perd toute importance. La gélatine, l'albumine, la salive ne donnent aucun résultat. L'auteur a vérifié l'action des traces de sels de cuivre et a observé que le bleuissement est instantané à froid, quand on fait intervenir l'essence de térébenthine. Il a également rencontré de l'éther, de l'alcool, du benzène qui bleuissaient parfois la teinture de gaïac en présence de l'essence de térébenthine; ce phénomène est peut-être déterminé par des

traces d'impuretés, cuivre ou autres. Le noir animal donne la réaction en présence de l'esssence de térébenthine ; son rôle oxydant l'explique suffisamment.

Mais ce qui est plus grave, c'est le rôle du papier lui-même dans ce bleuissement. Si l'on plonge du papier, lavé aux acides chlorhydrique et fluorhydrique et imprégné de teinture de gaïac, dans l'atmosphère d'un flacon au fond duquel on a placé quelques morceaux de phosphore et un peu d'eau, ce papier se colore en bleu. Or, si l'on remplace le papier par un fragment de porcelaine mouillé par de l'eau et de la teinture de gaïac ou par le même mélange maintenu par capillarité dans des tubes étroits, le bleuissement n'a pas lieu. D'autre part, ce papier de gaïac bleuit lorsqu'il est plongé dans l'atmosphère d'un flacon dans lequel se trouve un peu d'essence de térébenthine, chauffée quelques instants à 100 degrés. Le rôle du papier dans cette réaction n'est donc pas douteux. Ce même papier est employé pour déceler l'acide cyanhydrique ; or, additionné d'une faible quantité d'un sel de cuivre, il bleuit dans une atmosphère térébenthinée, sans qu'il y ait trace d'acide cyanhydrique.

Un tel réactif ne peut donc permettre aucune conclusion dans les recherches toxicologiques.

Les ferments oxydants (oxydases) bleuissent directement la teinture de gaïac sans intervention de térébenthène ; c'est cette action directe qui a de l'importance. Mais toutes les fois, au contraire, où l'intervention de l'essence de térébenthine sera nécessaire, il ne faudra se prononcer qu'avec une grande réserve, étant données les nombreuses circonstances qui peuvent produire ce phénomène du bleuissement.

X. R.

Dosage de l'acide malique dans les raisins. — MM. A. GIRARD et LINDET (*Bull. Soc. Chim.*, 5 juillet 1898, p. 585). — Pour suivre les variations des différents acides dans les vins, les auteurs dosent le tartre direct par la méthode Berthelot et Fleurieu, et saturent par la potasse le tiers environ de la liqueur éthérée, puis, ajoutent les deux autres tiers, pour avoir, à l'état de tartre, l'acide tartrique libre.

Pour doser l'acide malique, ils utilisent la différence de solubilité à chaud et à froid du malate de plomb, de la façon suivante. La liqueur éthérée, provenant du dosage de l'acide tartrique, est évaporée, reprise par l'eau et portée à l'ébullition. On l'additionne alors d'acétate neutre de plomb, jusqu'à formation d'un léger louche. On filtre à chaud et on laisse cristalliser le malate de plomb ; on effectue le même traitement sur les eaux-mères, jusqu'à ce qu'elles ne cristallisent plus par refroidissement. Le malate recueilli est séché, détaché du filtre et pesé. Ce sel étant soluble dans l'acide acétique qui provient de la réaction, on dose

l'acidité libre des eaux-mères, et on tient compte du malate dissous d'après la table de correction suivante :

Acide acétique libre dans 100 cc. d'eau-mère	Malate de plomb dissous dans 100 cc. d'eau-mère
0,21	0,10
0,40	0,13
0,55	0,16
0,73	0.18
0,90	0.20

Cire d'abeilles de Tunisie. — M. BERTAINCHAND (*Journ. de Pharm. et Chim.*, 15 juin 1898, p. 603). — La composition des cires de Tunisie diffère sensiblement de celle des cires européennes, et, en adoptant les moyennes données jusqu'ici, les cires de Tunisie seraient taxées de fraude. Le rapport entre l'indice d'éthérification et l'indice d'acidité libre est plus élevé que pour les cires françaises et anglaises; pour l'indice d'iode, la moyenne de 8 à 9 ne peut s'appliquer aux cires de la Régence.

D'après l'auteur, les moyennes analytiques exactes pour les cires d'Europe, sont erronées pour les cires d'origine tunisienne, et leur application doit être faite avec réserve.

L'acidité urinaire et sa détermination. — M. LAPIERRE (*Comptes rendus* du 23 mai 1898). — Les recherches faites par M. Lapierre lui ont permis d'arriver aux conclusions suivantes :

1° L'acidité des urines, dosée directement, est due aux phosphates monobasiques ; certains acides, tels que l'acide hippurique, y contribuent pour une faible part.

2° L'acide urique, qui n'agit qu'indirectement (1), et les autres acides de l'urine ne peuvent, à eux seuls, former l'acidité des urines ; dans les conditions normales, il ne correspond qu'au quart de l'acidité totale dosée par le procédé acidimétrique direct.

3° Les phosphates acides doivent se former dans le rein, soit par l'action de l'acide carbonique sur les phosphates bibasiques, soit par dialyse de ceux-ci.

4° En présence des indicateurs employés, l'acide phosphorique et les phosphates acides ne sont jamais complètement saturés par les alcalis. Pour 1 molécule d'acide phosphorique, en présence du tournesol, la saturation s'obtient avec 1 molécule 5 de soude ; en présence de la phénolphtaléine, avec 2 molécules au lieu de 3 (Berthelot, Joly, etc.).

(1) On sait que l'acide urique agit sur le phosphate bisodique pour former du phosphate monobasique et de l'urate de soude.

5° L'acidité urinaire, dosée directement en présence du tournesol ou de la phtaléine, au moyen de la soude, est inférieure à l'*acidité réelle*.

Il en est de même lorsqu'on fait le dosage indirectement, en présence de la phtaléine, par le procédé de M. Lépinois. Le procédé de M. Joulie (1), consistant à ajouter directement du sucrate de chaux jusqu'à production de trouble dû au phosphate tricalcique, accuse également une acidité inférieure à l'acidité réelle.

6° Les seules méthodes exactes sont celles où tous les H basiques sont substitués, c'est-à-dire celles qui correspondent à la formation de sels théoriquement neutres. De ce nombre, se trouve la méthode de M. Armand Gautier (2), basée sur l'alcalinisation préalable des urines à l'aide d'une solution titrée de soude, suivie de la précipitation des phosphates et autres sels par le chlorure de baryum, puis de la détermination de l'acidité résiduelle.

Le mode opératoire indiqué par M. Armand Gautier peut être simplifié par la détermination de l'alcalinité d'une partie aliquote du liquide filtré (3) et par l'emploi de la phénolphtaléine ajoutée directement au liquide (Lapierre).

En combinant la méthode précédente avec la détermination directe de l'acidité en présence du chlorure de baryum et de la phtaléine, par la soude, sans filtration, il est possible de déterminer les quantités respectives de phosphate monosodique et de phosphate bisodique qu'une solution renferme ; dans les urines, ces deux déterminations donneront la teneur approchée de ces deux genres de sels.

Les résultats obtenus par M. Lapierre, avec plusieurs urines et avec des solutions de phosphates mono et di-métalliques, en présence ou non des acides uriques et hippurique, ont confirmé ce qui précède.

Influence de la chaux sur l'acidité urinaire. — M. LÉPINOIS (*Journal des connaissances médicales* du 14 avril 1898). — M. Lépinois a proposé, pour le dosage de l'acidité urinaire, un procédé consistant à traiter l'urine par un excès de soude, et à doser ensuite cet excès, en présence de la phénolphtaléine, à l'aide d'une liqueur chlorhydrique titrée.

Le procédé est rapide et d'une exécution facile, mais on n'y tient aucun compte de la chaux, dont la présence constitue une cause d'erreur. Quant à la magnésie, elle n'exerce aucune influence sur le titrage.

(1) *Annales de chimie analytique*, 1898, p. 54.
(2) Voir *Chimie biologique*, par Armand Gautier, p. 634.
(3) Voir *Chimie biologique* d'Engel el Moitessier, p. 531.

Dans les expériences qu'il a faites et qui ont consisté à ajouter divers sels de chaux à des solutions de phosphate de soude ou à des liqueurs contenant du phosphate bisodique, du chlorure de sodium et un sulfate, M. Lépinois a constaté que l'acidité urinaire augmentait ; l'augmentation variait de 5 à 50 p. 100, suivant la quantité de chaux introduite.

Les mêmes phénomènes se produisent avec les urines, et leur intensité varie suivant la proportion de chaux ajoutée et la teneur des urines en acide phosphorique.

Il est donc important de séparer la chaux d'une urine, avant d'y déterminer l'acidité urinaire ; pour cela, on prend 50 cc. d'urine filtrée, à laquelle on ajoute 10 cc. d'une solution d'oxalate de potasse à 10 p. 100, additionnée de 5 p. 100 d'acétate de soude et d'un centième environ d'acide acétique cristallisable ; après quelques heures de repos, on filtre cette solution, et on en dose l'acidité ; après avoir tenu compte de la dilution résultant de l'addition de la solution d'oxalate de potasse, on dose l'acidité par la méthode indirecte décrite, en 1896, par M. Lépinois, et on retranche du chiffre trouvé l'acidité de 10 cc. de la solution d'oxalate.

M. Lépinois a constaté qu'il en est de même pour les liquides de l'organisme, notamment pour le suc gastrique, qui renferment des sels de chaux et des phosphates de potasse ou de soude ; leur acidité est plus faible lorsqu'on a séparé la chaux.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Analyse des ferrocyanures. — M. L. de KONINCK (*Zeits. f. angew. Chemie*, mai 1898). — Le principe de la méthode est le suivant : les ferrocyanures, traités par une lessive de potasse, donnent du ferrocyanure de potassium qui, par fusion avec du salpêtre et de la soude, est complètement oxydé ; on sépare ensuite l'oxyde de fer produit avec la plus grande précision.

La prise d'essai est chauffée avec un volume connu de lessive de potasse (1 p. ferrocyanure et 10 p. de potasse solide). Après refroidissement, on prend un volume déterminé de la solution, et on acidifie légèrement avec $AzOH^3$. On ajoute ensuite de la soude (pour 1 p. de nitre, il faut 1 p. de carbonate de soude). Le tout est évaporé et fondu dans un creuset de platine. Après épuisement par l'eau, il reste l'oxyde de fer, qu'il est prudent de redissoudre dans HCl et de reprécipiter par l'ammoniaque. 19 parties de Fe^2O^3 correspondent à 100 p. de ferrocyanure de potassium cristallisé.

Dans la pratique, on trouve souvent réunis le chromate de plomb et le bleu de Prusse. Le premier se dissout aussi dans la lessive de potasse. Si l'on acidifie ensuite, il y a transformation chimique, car on n'a pas du chromate de plomb pur, mais un ferrocyanure complexe. L'auteur conseille donc de séparer d'abord le plomb, en ajoutant avec précaution une solution de sulfate de soude, jusqu'à cessation de précipité. La solution filtrée est rendue légèrement acide par SO^4H^2, chauffée comme précédemment avec un peu de soude et évaporée à sec. Le résidu est fondu au chalumeau, pour convertir tout le chrome en chromate de soude.

On sait que, si l'on ajoute à une solution alcaline chaude d'un chromate, une solution sulfhydrique, il y a précipitation d'hydrate de chrome vert-bleu. Si donc on lessive le résidu de la fusion, le chrome étant en solution à l'état de chromate, pourra être aisément dosé.

Bien que le sulfate de soude ne précipite pas le chrome, de petites quantités de ce dernier peuvent être retenues par le sulfate de plomb. Pour faire un dosage très précis du chrome, il faut refondre le sulfate de plomb (après l'avoir pesé) avec 4 p. de nitre et 1 p. de carbonate de soude. On lessive ; l'oxyde de plomb reste à peu près complètement insoluble ; les traces de chrome retrouvées en solution peuvent être dosées colorimétriquement.

Quand l'oxyde de fer obtenu est un peu vert, on doit le fondre avec du salpêtre et de la soude. Mais on obtient alors un produit contenant toujours des alcalis, très probablement de l'alumine et souvent du noir de platine. Il faut le redissoudre dans HCl, étendre d'eau et filtrer. Ajouter ensuite quelques cristaux d'acide citrique, un grand excès d'ammoniaque et du sulfure d'ammonium pour précipiter le fer. Convertir en oxyde et peser.

On sait aussi que le bleu de Prusse ne peut être considéré comme du ferrocyanure ferrique pur, car il contient toujours un excès de fer, plus souvent du ferrocyanure de potassium et beaucoup d'eau d'hydratation. Le bleu du commerce renferme beaucoup d'impuretés, entre autres de l'alumine, et, dans certains cas, l'analyse en serait fort compliquée : 1 p. d'oxyde de fer correspond à environ 5 p. de bleu ordinaire.

La méthode ne donne naturellement que la proportion de ferrocyanure, et, si l'on trouve de l'alumine, il est très difficile de savoir si elle s'y trouve sous forme d'hydrate ou de ferrocyanure. Quand le bleu est préparé par addition de sulfate de fer et d'alun à une solution neutre de cyanure jaune, le précipité contient du ferrocyanure d'alumine. S'il est préparé avec un mélange de cyanure et de carbonate de potasse, d'alun et de sulfate de fer, il contient une notable quantité d'alumine.

Si l'échantillon contient, non seulement du chromate de plomb,

mais aussi du sulfate de plomb, on ne doit pas s'attendre à une dissolution complète par la potasse. Théoriquement, il faut 3 molécules de potasse pour dissoudre 1 molécule de sulfate de plomb ; mais, quand on chauffe le sulfate de plomb desséché, même avec un grand excès de lessive de potasse, la plus grande partie du plomb se sépare à nouveau sous forme d'une poudre jaune ou couleur chair, qui est constituée par un mélange d'oxyde et d'hydrate de plomb.

CH. FRIBOURG.

Séparation de l'étain et de l'antimoine. — M. PROST (*Bull. Assoc. belge des chim.*, février 1898, p. 337). — Cette séparation doit être effectuée assez fréquemment, par exemple, dans l'analyse des alliages à coussinets, dits « antifriction », qui renferment de l'étain, du plomb, de l'antimoine et parfois du cuivre.

On traite 1 gr. d'alliage par AzO^3H (D = 1,3) ; on évapore à siccité et on recueille les hydrates d'étain et d'antimoine associés à des traces de cuivre et de plomb. Ce mélange est fondu avec du foie de soufre ; la masse est reprise par l'eau, et le résidu, formé de sulfures de plomb et de cuivre, est dissous dans AzO^3H. La solution ainsi obtenue est réunie à la liqueur primitive et l'ensemble utilisé pour le dosage de ces deux métaux à la manière habituelle.

La solution sulfo-alçaline est acidulée par HCl ; les sulfures précipités sont dissous dans HCl concentré ; on ajoute quelques grains de chlorate de potasse, pour être certain d'avoir l'étain à l'état de chlorure stannique. La liqueur, dont le volume ne doit pas dépasser 300 cc., est neutralisée par la potasse, jusqu'à obtention d'un précipité permanent, puis additionnée de 5 à 10 gr. d'acide oxalique, chauffée et traitée par l'hydrogène sulfuré. Dans ces conditions, l'antimoine seul est précipité ; on recueille le sulfure et on le dose.

Le filtrat est neutralisé par l'ammoniaque, additionné de sulfhydrate d'ammoniaque, en quantité suffisante pour former du sulfostannate, puis traité par l'acide acétique en excès. La liqueur est chauffée au bain-marie jusqu'à éclaircissement complet, et le précipité de sulfure stannique, lavé par décantation au moyen d'une solution chaude d'acétate d'ammoniaque, est utilisé comme à l'ordinaire.

Si l'étain domine dans l'alliage, ce qui est le cas habituel, il est avantageux de diluer à un volume déterminé le filtrat séparé du sulfure d'antimoine et de doser l'étain sur une partie aliquote.

X. R.

Quelques réactions des terres rares. — M. L. HABER (*The Analyst*, 1898, p. 135). — L'auteur a étudié, sur les terres rares, l'action de l'acide chromique, du bichromate de potasse, de l'acétate de soude, du formiate de soude, de l'acide tartrique, de l'acide citrique et de l'acide malique. Les réactions diverses sont résumées dans le tableau suivant :

	Acide chromique	Bichromate de soude ou de potasse	Acétate de soude	Formiate de soude	Acide tartrique	Acide citrique	Acide malique
Thorium	Précipite à l'ébullition avec difficulté et incomplètement. Le précipité est jaune-orange et très distinctement cristallin.	Précipite à l'ébullition aisément dans les solutions suffisamment diluées. La précipitation est cependant incomplète et le précipité est insoluble dans l'eau.	Précipite à l'ébullition les solutions pas trop diluées. Le précipité est blanc et cristallin	Précipite avec difficulté à l'ébullition. Le précipité est blanc et cristallin	Précipite à l'ébullition aisément mais incomplètement. Le précipité est blanc et floconneux et est soluble dans l'acétate et le formiate de soude.	Précipite aisément comme le précédent. Il est soluble dans l'acétate et le formiate de soude.	Précipite à l'ébullition sous forme cristalline et blanche. Le précipité est soluble dans l'acétate et le formiate de soude.
Zirconium	Précipite à l'ébullition lentement mais complètement. Le précipité est floconneux et jaune-orange.	Précipite très aisément à l'ébullition. Le précipité est floconneux.	Précipite très aisément et complètement à l'ébullition. Le précipité est blanc et floconneux.	Précipite très aisément à l'ébullition. Le précipité est blanc et floconneux.	Précipite incomplètement sous forme de fins flocons. Le précipité est soluble dans l'acétate de soude et dans un excès de précipitant.	Précipite très aisément à l'ébullition sous la forme gélatineuse. Il est soluble dans l'acétate de soude et dans un excès de précipitant.	Précipite aisément à l'ébullition. Le précipité est gélatineux, il est soluble dans l'acétate de soude et dans un excès de précipitant.

Cérium	Ne précipite pas.	Ne précipite pas.	Ne précipite pas.	Précipite incomplètement même dans les solutions concentrées. Le précipité est très bien cristallisé.	Ne précipite pas.	Ne précipite pas.	Ne précipite pas.
Lanthane	Ne précipite pas.	Ne précipite pas.	Ne précipite pas.	Précipite incomplètement dans les solutions concentrées. Le précipité est très bien cristallisé.	Ne précipite pas.	Ne précipite pas.	Ne précipite pas.
Didyme	Ne précipite pas.	Ne précipite pas.	Ne précipite pas.	Précipite incomplètement dans les solutions même concentrées. Le précipité est très bien cristallisé.	Ne précipite pas.	Ne précipite pas.	Ne précipite pas.
Yttria	Ne précipite pas.	Ne précipite pas.	Précipite avec difficulté même en solution concentrée.				

Le thorium et le zirconium sont tous deux caractérisés par la formation de sels basiques avec les acides organiques ; mais les sels du premier composé paraissent être d'une composition constante, tandis que ceux du second, sous l'influence de traitements prolongés à l'eau, se transforment en hydrate d'oxyde de zirconium.

H. C.

Nouvelle méthode de préparation du phosphore. — MM. L. FRANCK et ROSSEL (*Chem. Zeit.*, 1898, p. 240). — Ce procédé, proposé par Léon Franck et par A. Rossel, est basé sur les propriétés réductrices de l'aluminium. Si l'on chauffe au rouge un mélange intime de poudre d'aluminium et de sel de phosphore ($AzH^4NaHPhO^4$), il distille du phosphore blanc et il se sublime du phosphore rouge. Le résidu solide de l'opération est une masse grise, qui dégage, au contact de l'air humide et de l'eau, de l'hydrogène phosphoré. La réaction qui donne naissance au phosphore libre est la suivante :

$$6NaPhO^3 + 15Al = 6NaAlO^2 + Al^5Ph^3 + 2Al^2O^3 + 3Ph.$$

Pour obtenir le phosphore restant dans le résidu à l'état de phosphure d'aluminium, on peut décomposer ce corps au rouge par l'acide silicique, qui chasse le phosphore. De cette manière, on obtient tout le phosphore initialement à l'état de phosphate, d'après la réaction suivante :

$$6NaPhO^3 + 10Al + 3SiO^2 = 3Na^2SiO^3 + 5Al^2O^3 + 6Ph.$$

On peut réduire de la même manière, mais à des températures relativement bien moins élevées, l'acide phosphorique vitreux PhO^3H, l'anhydride Ph^2O^5, l'orthophosphate de soude Na^3PhO^4 et le pyrophosphate $Na^4Ph^2O^7$. La réaction que les auteurs n'ont essayée qu'en vue de la préparation du phosphore au laboratoire, pourrait également être appliquée dans l'industrie ; d'autant plus qu'on peut opérer avec les sels de chaux, par exemple, le phosphate des os. C. F.

Dosage de l'acide fluorhydrique. — M. J. ZELLNER (*The Analyst* 1898, p. 165). — L'auteur recommande la méthode volumétrique en employant la potasse normale et la phénolphtaléine comme indicateur. On ajoute à la solution acide que l'on veut titrer un léger excès d'alcali ; on fait bouillir quelques instants, et on revient à la neutralité avec de l'acide sulfurique titré, tout en maintenant l'ébullition. Des essais comparatifs ont été faits par cette méthode avec des dosages par pesée ; en voici les résultats :

	I	II	III	IV
Par méthode volumétrique .	5.22	7.63	21.27	31.40
— gravimétrique.	5.20	7.68	21.56	31.65

Si le titrage se fait à froid, les résultats obtenus sont 1 p. 100 environ trop faibles, par rapport à ceux obtenus avec la pesée. Pour peser l'acide fluorhydrique nécessaire au dosage, l'auteur emploie un petit vase cylindrique en caoutchouc durci, dont l'ouverture possède un petit tube en caoutchouc souple, fermé par une pince ; ce petit appareil peut être très commodément suspendu au crochet de la balance, par l'intermédiaire d'un fil de platine ; il peut contenir une soixantaine de grammes d'acide.

Pour connaître le poids d'acide fluorhydrique employé, on

opère de la façon suivante : le récipient ci-dessus décrit est rempli plus ou moins d'acide, on en fait la tare, puis on en retire une quantité suffisante d'acide et on repèse ; la différence indique la proportion employée. H. C.

Dosage colorimétrique de la silice dans les eaux. — MM. JOLLES et NEURATH. (*Bull. de l'assoc. belge des chimistes*, avril 1898, p. 22). — Les eaux contenant des silicates, traitées par AzO^3H et un molybdate alcalin, donnent une coloration jaune intense, surtout avec le molybdate de potasse et à la température de 70 degrés. Pour effectuer ce dosage, on place 20 cc. d'eau dans une éprouvette étroite ; on ajoute 1 cc. de solution de molybdate de potasse ; on chauffe vers 80 degrés, et on compare la teinte à celles obtenues avec des solutions types de silicate sodique.

La solution molybdique est préparée en dissolvant 8 gr. de molybdate dans 50 cc. d'eau et en ajoutant 50 cc. d'AzO^4H pur (D=1,20).

Si l'on craint la présence de phosphates, on les recherche par le molybdate dans un volume d'eau connu, après élimination de la silice par évaporation en présence d'acide, et on tient compte de la teinte qu'ils produisent. Les différences obtenues par ce procédé varient de 3 à 22 mg. 5 par litre ou de 3,4 à 12,2 p. 100 de la silice trouvée par pesée.

Dosage de minimes quantités de plomb dans les eaux. — M. LIEBRIECH (*Bull. de l'Assoc. belge des chim.*, avril 1898, p. 21). — L'eau est concentrée par évaporation, acidulée par l'acide acétique et traitée par l'acide sulfhydrique.

Le sulfure produit est impur ; on le recueille et on le transforme en sulfate, en le traitant par AzO^3H et SO^4H^2. On dissout le sulfate plombique seul, en traitant le produit par une solution de potasse ; on filtre ; on dilue à 20 cc. et on ajoute 2 cc. de sulfhydrate d'ammoniaque. La coloration obtenue est comparée à des solutions types traitées par le sulfhydrate d'ammoniaque.

Ce procédé est une variante de celui proposé par Pelouze.

Nouvelle réaction de la santonine. — (*Pharmaceutische Post*, 1898, p. 29). — On dissout 1 à 2 centigr. de santonine dans 2 gr. de SO^4H^2 concentré, en chauffant légèrement, et on ajoute 2 cc. d'une solution de sulfate de cérium à 1 p. 100, acidifiée par 2 p 100 de SO^4H^2 ; le mélange, coloré en rouge cerise, est abandonné au refroidissement ; il devient alors trouble ; on y ajoute 8 cc. d'eau, qui forment un précipité rouge-violet. Le liquide est divisé en trois parties : dans l'une, on ajoute un excès d'acide phénique ; la couche aqueuse devient incolore, tandis que la couche phéniquée se colore en rouge. A la deuxième portion, on ajoute de l'éther, qui reste incolore ; la troisième

portion est agitée dans un tube avec de l'alcool amylique, qui se colore en brun clair ; on décante cette couche colorée dans un tube propre et sec, et on y ajoute goutte à goutte du trichlorure de phosphore, qui donne graduellement une coloration violette stable.

C. F.

Dosage du phénol dans les désinfectants en présence du savon. — M. le Dr W. SPALTEHALZ (*Chem. Zeit.*, 1898, p. 58). — Dans les préparations antiseptiques renfermant du savon, telles que la créoline, le lysol, le dosage du phénol par distillation à 210 degrés donne des résultats trop faibles. La méthode de Frésénius et Makin (distillation dans un courant de vapeur d'eau après acidification par un acide minéral) (1) constitue une amélioration ; mais, pour un grand nombre de préparations alcalines, renfermant le phénol à l'état libre, l'addition d'acide est inutile, et le procédé suivant, dû au Dr Spaltehalz, est de beaucoup préférable.

On distille directement, dans un courant de vapeur d'eau à 200-210 degrés, jusqu'à ce qu'il ne passe plus de gouttes huileuses, mais en ayant soin de ne jamais atteindre 220 degrés, car, à cette température, le savon est décomposé et l'oléïne pourrait distiller. Le distillatum, qui renferme, en outre de l'eau et de l'acide phénique, du goudron, dans le cas de la créoline, est agité avec du benzol, et, dans la solution de benzol, on dose le phénol par la soude normale. Les résultats diffèrent de 1/2 à 1 p. 100 de la teneur réelle, ce qui est négligeable pour l'appréciation de la valeur désinfectante.

L'auteur a ainsi trouvé dans le lysol, 50 à 60 p. 100 de phénol ; la créoline renferme des quantités très variables, de 0 à 20 p. 100. Quoique le phénol soit le principe actif de ce désinfectant, l'auteur estime qu'il ne perd pas toute valeur par l'absence d'acide phénique, attendu que le goudron possède, lui aussi, des propriétés microbicides certaines.

C. F.

Essai de l'essence de roses. — M. DIETZE (*Bull. Soc. de Pharm. de Bruxelles*, décembre 1897, p. 396, d'après *Sudd. Apoth. Zeit.*). Un des meilleurs moyens de se rendre compte de la pureté d'une essence de roses consiste à déterminer les indices de saponification et d'éthérification.

Voici quelques résultats obtenus par l'auteur :

	Acidité	Indice d'éthérification	Indice de saponification
	—	—	—
Essences de roses			
Turque de Schimmel	1,4	7,5	8,9
Bulgare —	1,2	8,0	9,2
Allemande —	2,1	6,5	8,6

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1897, p. 35.

	Acidité	Indice d'éthérification	Indice de saponification
	—	—	—
Essences de géranium			
Espagnole	9,8—3,4	71,9—71,9	81,7—75,3
Française	6,8—5,0	47,9—54,1	54,7—59,1
Africaine	7,5	45,6	53,1
Indienne	1,5—1,8—1,3	31—26—20,9	32,5—27,8—22,2

Le rapport qui existe entre l'acidité et l'indice d'éthérification est aussi caractéristique. L'acidité étant représentée par le nombre 1, le chiffre d'éther est de

3,1 pour l'essence de roses de Schimmel
6,6 id. id. id. Bulgare
5,4 id. id. id. Turque
20,7 pour l'essence de géranium de l'Inde
14,4 id.
16,1 id.

Voici comment l'auteur résume les caractères que doit présenter une essence de roses pure :

1° La densité ne sera pas supérieure à 0,870 ;

2° Le point de solidification ne sera pas inférieur à 15-20 degrès;

3° Le pouvoir rotatoire à 15 degrés, pour un tube de 100 millimètres, ne dépassera pas 1°30′ ;

4° L'indice de saponification n'excèdera pas 9,5 à 10 et le rapport de l'indice d'éthérification à l'acidité ne dépassera pas 7.

On doit remarquer que ce travail a été fait sur des essences de roses que l'on rencontre dans le commerce en Allemagne ; les essences de France et de Perse, dit l'auteur, possèdent un pouvoir rotatoire élevé (7 à 9° selon Schimmel) ; mais ces essences arrivent en si petites quantités sur le marché que l'on peut facilement les passer sous silence.

Echauffement sulfurique appliqué à l'analyse des huiles essentielles. — M. DUYK (Communication faite le 25 septembre 1897 à l'Académie royale de médecine de Belgique). — Nous avons déjà donné un résumé du travail de M. Duyk (1), mais l'intérêt que présente ce travail nous engage à entrer dans quelques nouveaux détails.

Voici comment opère M. Duyk : il prend une fiole de 15 cc. pesant 30 gr., dans laquelle il introduit 4 cc. de vaseline liquide et 1 cc. de l'essence à essayer ; il agite, afin d'obtenir un mélange homogène, et il fait couler avec précaution, le long des parois de la fiole, à l'aide d'une pipette effilée, 2 cc. de SO^4H^2 monohydraté pur, qui gagnent le fond de la fiole ; il ferme celle-ci

(1) *Annales de chimie analytique*, 1898, p. 28.

avec un bouchon de liège percé d'un trou, dans lequel passe la tige d'un thermomètre dont l'extrémité inférieure plonge dans le liquide ; il note alors la température initiale du mélange ; il agite légèrement, de manière à mêler les liquides ; la colonne mercurielle s'élève et atteint bientôt un maximum ; l'écart entre cette température finale et la température initiale constitue l'échauffement sulfurique de l'essence *dans les conditions où a été faite l'opération*.

Si l'on veut comparer les chiffres obtenus avec les diverses essences, il est indispensable d'opérer toujours dans les mêmes conditions, c'est-à-dire avec une fiole de même poids et avec le même thermomètre.

Des expériences de M. Duyk, il résulte que l'échauffement n'est pas le même avec les hydrocarbures terpéniques, les composés alcooliques, aldéhydiques, acétoniques, phénoliques, etc., qui entrent dans la composition des huiles volatiles. Cette réaction, combinée avec la détermination de la densité et de la solubilité, permet de vérifier le degré de pureté de la plupart des essences ; c'est ainsi qu'une essence de santal dont l'indice d'échauffement serait inférieur à 28 degrés pourrait être suspectée ; de même pour l'essence de citron dont l'indice serait inférieur à 25 degrés.

Nous publions ci-dessous l'indice d'échauffement de plusieurs essences, obtenu dans un flacon pesant 30 gr. et jaugeant 15 cc., et avec un thermomètre à 120 degrés (ces chiffres ont été obtenus par M. Duyk avec des essences dont la pureté n'était pas douteuse) :

Essence de santal des Indes orientales (divers échantillons)	de 22°5 à 31°
— de santal des Indes occidentales (divers échantillons)	de 12° à 18°
— de cèdre (plusieurs échantillons)	de 16° à 18°
— de copahu	24°
— de gurgum	21°
— de menthe Mitcham	16°
— de menthe saxonne	13°
— de menthe crépue	26°
— de menthe japonaise	20°
— de lavande française	de 34° à 37°
— de lavande anglaise	33°
— d'aspic	de 29°5 à 30°
— de rose	34°5
— de géranium turque	24°
— de géranium privée de composés hydrocarburés	25°
— de citron (plusieurs échantillons)	de 25° à 26°5
— de citron dépouillée de composés hydrocarburés	29°
— d'oranger (Portugal)	37°
— de néroli	36°5
— de petit grain	33°5
— de thym (rouge)	23°5
— de thym (rectifié)	22°5
— d'eucalyptus	24°
— de girofle	28°
— d'amandes amères	9°5
— de cannelle de Ceylan	20°

—	de cannelle de Chine	14°
—	de carvi française	28°
—	de carvi allemande	30°
—	de cumin	17°
—	d'anis vert	17°
—	de badiane	21°
—	de fenouil	19°5

Dosage de l'essence de moutarde. — M. E. HASELHOFF (*The Analyst*, 1898, p. 162). — Le dosage de l'essence de moutarde repose sur la détermination du soufre et de l'azote qu'elle contient.

Forster (1) transforme le soufre de l'essence en thiosinamine et le précipite ensuite à l'état de sulfure de mercure au moyen de l'oxyde mercurique.

Schlicht (2) distille l'essence avec une solution alcaline de permanganate de potasse, réduit ensuite l'excès de permanganate avec de l'alcool et précipite l'acide sulfurique formé au moyen du chlorure de baryum.

Passon (3) détermine l'azote par la méthode de Kjeldahl.

L'auteur a fait une étude comparative de ces trois méthodes, ainsi que d'une modification apportée à la méthode de Schlicht, qui consiste à remplacer le permanganate de potasse par l'eau de brome. Les résultats obtenus sont donnés par le tableau suivant :

Essence mployée	Essence trouvée par la méthode de Forster	Essence trouvée par la méthode de Schlicht		Essence trouvée par la méthode de Passon
		permanganate	brome	
—	—	—	—	—
96,72	95,34	95,44	96,47	95,44

L'auteur a contrôlé une assertation de Schuster et Meeke (4), qui prétendaient que la température produite par la mouture ou la compression des graines de navette augmentait de trois fois la proportion d'essence de moutarde qui y est contenue au début.

Les expériences de ces auteurs n'ont pas été confirmées. On a bien reconnu, à la température de 70 degrés, une légère augmentation de la proportion d'essence de moutarde, mais pas aussi importante que celle signalée par Schuster et Meeke.

Graines de navette fraiches........	0,305 p. 100	d'essence de moutarde
— chauffées à 70 degrés..	0,347 p. 100	—

H. C.

Essai du styrax. — M. C. DIETERICH (*Giornale di farmacia de Trieste*, 1897, p. 326). — On fait les déterminations suivantes :

(1) *Landw. Versuchs*, Stat., XXXV, 209.
(2) *Zeit. f. analyt. Chemie*, XXX, 661.
(3) *Zeit. f. angew. Chemie*, 1896, 422.
(4) *Chem. Zeit*, XVI, 1954.

Chiffre d'acide. — 1 gr. de styrax est dissous dans 200 cc. d'alcool absolu et titré avec la solution de potasse N/10, en employant la phénolphtaléine comme indicateur. Le nombre de cc., multiplié par 5.6, donne l'acidité.

Saponification. — Dissoudre 1 gr. de styrax dans l'alcool, ajouter 25 cc. de solution demi-normale de potasse dans l'alcool et continuer à la manière ordinaire.

Soluble dans l'alcool. — Dans un matras de 200 cc., peser 10 gr. de styrax ; ajouter 100 cc. d'alcool à 90° ; filtrer après dissolution sur un filtre taré ; laver avec 100 cc. d'alcool bouillant ; évaporer à siccité le liquide filtré et l'alcool de lavage et peser.

Limites. — Acide : 37.19 à 96.65.

Saponification : 134.60 à 257.

Soluble dans l'alcool : 56 à 73.80.

A. D.

Nouvelle falsification du lait. — M. OHLIY (*Chem. Zeit.*, 1898, p. 60). — Une fabrique de Chicago livre au commerce, sous la forme d'une matière pulvérulente, une préparation à base de gélatine qui, ajoutée au lait écrémé, lui redonne la consistance et l'aspect du lait entier. Ce produit est très en faveur auprès des laitiers américains. M. H. Stokes (1) signale le même fait et indique le procédé de recherche suivant pour cette falsification. On dissout un peu de mercure dans le double de son poids d'AzO^3H ($D = 1,42$), puis on dilue de 25 fois son volume d'eau. 10 cc. de cette solution sont ajoutés à 10 cc. de lait et à 20 cc. d'eau et fortement agités. Après environ 5 minutes, on filtre. Le filtrat, s'il renferme de la gélatine, donne, avec une solution aqueuse d'acide picrique, un précipité jaune caractéristique. C. F.

Réaction différentielle de l'albuminate et du peptonate de fer. — Mr. O. LANGHOPF (*Journal de pharmacie russe*, 29, p. 364). — En traitant un albuminate de fer alcalin, neutre ou faiblement acide, par son volume d'HCl étendu, on obtient un précipité brun d'albuminate de fer. En chauffant le tout à l'ébullition, le fer se sépare de l'albumine et entre totalement en dissolution, tandis que l'albumine se précipite. Dans les mêmes conditions, le peptonate de fer se précipite également sous l'influence de HCl étendu, mais se dissout totalement par la chaleur et donne une liqueur limpide. Après précipitation du fer par l'ammoniaque, il est facile de caractériser la peptone dans le liquide séparé du précipité. F. S.

Recherche et dosage du glucose à l'aide du bleu de méthylène. — M. LEGOFF (*Il Selmi*, mai-juin 1897). — Le

(1) *Chem. Centralblatt*, 1898, p. 224.

professeur Ilh avait indiqué, en 1888, dans la *Chemiker Zeitung*, un procédé pour distinguer le saccharose du glucose, du sucre interverti et de la dextrine. Il chauffait une solution de glucose, alcalinisée par du carbonate de soude, avec une solution de bleu de méthylène. Dans ces conditions, le bleu de méthylène se décolore, tandis qu'une solution de saccharose, dans les mêmes conditions, n'exerce aucune influence sur le bleu de méthylène.

Cette propriété a été utilisée par l'auteur pour la recherche et la détermination du glucose dans les urines diabétiques.

Il opère ainsi :

On dilue l'urine suspecte au 1/10e avec de l'eau distillée.

On verse 1 cc. de cette urine ainsi diluée dans un tube à essai plongé dans l'eau bouillante et on verse successivement 5 à 6 cc. d'une solution aqueuse de bleu de méthylène au 1/5000e, additionnée, au moment de s'en servir, de quelques gouttes de solution de potasse. L'urine normale, dans ces conditions, reste bleue, tandis que l'urine diabétique se décolore et prend une teinte jaune pâle.

Si l'on veut doser le glucose existant dans l'urine, on opère ainsi :

On fait une liqueur titrée de bleu de méthylène contenant : bleu de méthylène, 5 gr. par litre ; potasse caustique, 4 gr. ; eau, quantité suffisante pour faire un litre.

L'urine est diluée avec de l'eau, de façon à ne pas contenir plus de 2 à 3 gr. de glucose pour 100. On introduit 1 cc. de cette solution urineuse dans un tube à essai, et on la recouvre d'une faible couche de xylol demeuré pendant quelques jours en contact avec la solution de bleu de méthylène et de potasse. Le xylol empêche que l'oxygène de l'air oxyde le blanc de méthylène qui se forme dans la réaction. On plonge le tube à essai dans le bain-marie bouillant, et à l'aide d'une burette, on y fait tomber goutte à goutte la liqueur titrée de bleu de méthylène.

Les premières gouttes de cette liqueur se décolorent aussitôt. On continue l'affusion de la liqueur goutte à goutte, jusqu'à ce que le liquide urineux prenne une faible coloration bleue persistante.

Suivant les essais de l'auteur, pour obtenir la teinte azurée persistante, en opérant sur 1 cc. de solution de glucose à 1 p. 1000, il faut 6 cc. 5, de liqueur titrée de bleu de méthylène. Un simple calcul permet donc de déterminer, dans tous les cas, la teneur de l'urine en glucose. L'urée, l'acide urique, le chlorure de sodium, la créatine, la cholestérine, les peptones, l'albumine, n'exercent aucune action reductrice sur le bleu de méthylène.

BIBLIOGRAPHIE

Traité d'analyse des substances minérales, par AD. CARNOT, membre de l'Institut, inspecteur général des mines, professeur et directeur des Laboratoires. à l'Ecole des mines. Tome I. *Méthodes générales d'analyse qualitative et quantitative.* 1 vol. grand in-8° de 992 pages avec figures (Dunod, éditeur, 49, quai des Grands-Augustins), prix broché, 35 francs. L'ouvrage complet formera 3 volumes d'environ 3.000 pages, auxquels on peut souscrire au prix de 90 francs.— L'ouvrage dont M. Carnot a entrepris la publication sera certainement accueilli avec un grand empressement par les chimistes et par les analystes en particulier, en raison de la haute compétence de l'auteur en matière d'analyse et des nombreux travaux qu'il a publiés sur ce sujet. A ce point de vue, cet ouvrage pourra prendre place dans la bibliothèque de tous les analystes, à côté de la docimasie de Rivot, publiée par le savant prédécesseur de M. Carnot, de 1861 à 1866.

M. Carnot s'est proposé de faire connaître l'état actuel et les applications de la chimie analytique minérale, et peu de chimistes étaient à même d'entreprendre cette tâche avec autant d'autorité. Il s'est, en effet, appliqué à cette science depuis une trentaine d'années déjà, ayant été, dès 1868, à l'Ecole des mines de Paris, professeur de chimie générale et, depuis 1877, professeur de docimasie et directeur des laboratoires et du bureau d'essai.

A ce double titre, M. Carnot a dû se livrer à l'examen de toutes sortes de minéraux, de roches, de minerais et de métaux, de produits métallurgiques, d'eaux minérales, d'eaux de sources ou de rivières, de terres végétales, d'engrais, etc.

Par devoir professionnel, en même temps que par goût personnel, il s'est constamment occupé de contrôler et d'améliorer les méthodes d'analyse, souvent aussi d'en créer de nouvelles.

Il a résumé et coordonné, dans le présent ouvrage, la masse considérable de documents accumulés entre ses mains pendant un si long espace de temps, avec l'espoir que son expérience profiterait aux chimistes plus jeunes et leur épargnerait une bonne partie des minutieux travaux auxquels il s'est astreint lui-même.

La moitié environ du premier volume est consacrée aux *recherches qualitatives*, le reste, aux opérations générales de l'*analyse quantitative*, dont le détail, pour les différents corps, remplira les deux volumes suivants, qui seront bientôt terminés.

Les premiers chapitres sont consacrés aux procédés de recherche par la voie sèche ; ils font connaître les nombreuses ressources de l'emploi du *chalumeau* et de la *lampe à gaz* et indiquent une série méthodique d'essais à effectuer avec ces appareils, pour caractériser les substances diverses ; ils décrivent le mode d'emploi du *spectroscope*, soit avec la flamme, soit avec l'étincelle électrique simple ou condensée, qui en a singulièrement étendu les applications ; ils exposent les *procédés microchimiques*, révélés depuis un petit nombre d'années, et, après eux, les *procédés de la voie humide* proprement dite. L'auteur a donné une nouvelle marche systématique pour arriver à reconnaître, dans un mélange même très complexe, non seulement les éléments communs, qui seuls ont été considérés

dans la plupart des traités ou des manuels d'analyse, mais aussi les éléments rares, que les progrès de la science et de l'industrie ne permettent plus de négliger désormais. La première partie se termine par un exposé succinct des caractères principaux des bases et des acides formés par les éléments à reconnaître et par un chapitre consacré à l'emploi des réactifs et à leur purification.

Dans la deuxième partie, se trouvent exposées les opérations à effectuer, d'abord pour le choix et la préparation des échantillons à prélever sur des matières souvent fort hétérogènes, puis pour les transformations chimiques à opérer par voie sèche ou par voie humide. De nombreux détails sont donnés sur les moyens de chauffage, sur les vases, sur les réactifs, enfin sur les précautions à observer pour éviter des causes d'erreurs dans le dosage pondéral des corps.

Des chapitres spéciaux sont consacrés à l'étude des procédés d'électrolyse, à celle des méthodes volumétriques de dosage par saturation, par oxydation ou réduction, par précipitation, enfin à celle des différents procédés colorimétriques.

Un dernier chapitre traite de l'analyse qualitative et de l'analyse quantitative des gaz; il fait connaître le matériel particulier et les réactifs employés, les propriétés caractéristiques des différents gaz et les procédés de recherche et de dosage. Il est complété par une description des appareils spéciaux imaginés en vue de l'analyse des principaux mélanges gazeux qui intéressent l'industrie ou l'hygiène ; on y trouvera, par exemple, l'analyse des gaz des foyers et des générateurs, celle du gaz d'éclairage et la recherche du grisou dans l'air des mines, au moyen de procédés qui se recommandent ou par leur exactitude ou par leur rapidité.

L'ouvrage de M. Carnot rendra donc grand service aux chimistes qui s'occupent d'analyse minérale, et il deviendra un des livres de fond de la bibliothèque des laboratoires.

X. R.

Expériences sur l'amélioration de la culture des racines fourragères, par M. C. V. Garola, directeur de la station agronomique de Chartres. 1 brochure de 46 pages (Durand à Chartres).— Dans ce petit opuscule, l'auteur rend compte des essais culturaux qu'il a faits en 1897 au champ d'expérience de Cloches sur onze variétés de racines fourragères, afin de rechercher, parmi les principales variétés de betteraves connues, celles qui seraient les plus avantageuses sous le rapport de la matière nutritive.

Des essais ont, en outre, été entrepris à la ferme de Cloches sur l'engraissement du mouton, et à la station agronomique sur la digestibilité des racines fourragères par le lapin.

De nombreuses analyses donnent un résumé complet de tous les essais et font voir que les racines fourragères cultivées en rangs serrés donnent le rendement le plus considérable à l'hectare.

Kœhler's neueste und wichtigste Medicinal-Pflanzen (Les plantes médicinales les plus nouvelles et les plus importantes). Atlas complémentaire de l'ouvrage en deux volumes paru de 1883 à 1890, par le Dr M. Vogthen, chez E. Kœhbr, Gera (Allemagne). — La 20e et dernière livraison du

complément vient de paraître; elle renferme le texte des planches 52 à 80, ainsi que les planches suivantes :

Sarothamnus scoparius. Koch; *Indigofera Anil. L.*; *Rhus succedanea. D. C.*; *Cerbera lactaria. Ham.*; *Cerbera Tanghin. Hook*; *Ilex paraguayensis. St.-Hilaire*; *Paullinia capana. Kunth*; *Barosma betulina. Barth.*; *Acocanthera abyssinica. K. Sch.*; *Betula buta. L.*; *Cocos nucifera. L.*; *Elacis guineensis. L.*; *Zea maïs. L.*

Ces planches sont accompagnées d'un texte explicatif détaillé, donnant les synonymes, la classification, la description, les variétés, l'anatomie, l'explication des propriétés officinales, la littérature et les thèses parues dans tous les pays sur ce sujet. C'est assez dire l'importance de cet ouvrage appelé à rendre les plus grands services.

E. S.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Par décret du 20 juillet 1898, M. Dupont, secrétaire général de l'Association des chimistes de sucrerie et de distillerie de France et des colonies, membre de la Chambre syndicale du Syndicat des chimistes et essayeurs de France, a été promu au grade d'*Officier du Mérite agricole*. Nous lui adressons, à l'occasion de cette distinction, nos félicitations bien sincères.

Liste des brevets d'invention relatifs à la chimie, demandés en France du 16 février 1897 au 24 mars 1898 (1).

275.274. — 23 février 1898. — **Heibling**. — Fabrication électrolytique des bichromates alcalins.

275.570. — 4 mars 1898. — **Chipman**. — Procédés de préparation des cyanures et autres composés du cyanogène.

275.862. — 12 mars 1898. — **Vidal**. — Préparation d'amidophénols et naphtols par les agents réducteurs en milieu sulfurique concentré.

275.863. — 12 mars 1898. — **Vidal**. — Préparation d'amidophénols et naphtols par les agents oxydants en milieu sulfurique concentré.

276.278. — 24 mars 1898. — **Société C. F. Boehringer et Söhne**. — Procédé de fabrication des xanthines alcoylées en partant des acides uriques alcoylés.

(1) Communication de MM. Marillier et Robelet, Office international pour l'obtention des brevets d'invention en France et à l'étranger, 42, boulevard Bonne-Nouvelle, Paris.

Le Gérant : C. CRINON.

Laval. — Imp. Parisienne L. BARNÉOUD & Cie.

Supplément aux **Annales de chimie analytique**
du 15 septembre 1898.

MONSIEUR,

En qualité de secrétaire général du *Syndicat des chimistes et essayeurs de France*, j'ai l'honneur de porter à votre connaissance un fait qui, s'il se généralisait, serait très préjudiciable à tous les chimistes faisant des analyses pour le commerce et l'industrie.

Il y a quelques mois, un inspecteur de l'Administration de l'enregistrement et du timbre découvrit dans une sucrerie 25 bulletins d'analyse délivrés au directeur de cet établissement par un des membres de notre Syndicat. Bien que notre collègue se bornât à indiquer en quelques lignes, conformément à l'habitude générale des chimistes, le résultat des analyses de sucre pratiquées par lui, ses bulletins furent saisis, et 25 contraventions furent relevées contre lui, sous prétexte qu'ils avaient été rédigés sur papier libre, au lieu d'être écrits sur papier timbré à 60 centimes. En un mot, le fonctionnaire dont nous parlons avait assimilé les *bulletins d'analyse* qui lui étaient tombés sous les yeux à des *certificats*, c'est-à-dire, à des *pièces éventuellement susceptibles de faire titre*.

Mis au courant des prétentions exorbitantes de l'Administration par l'intéressé, notre Syndicat n'a pas hésité à lui recommander de ne pas payer et de refuser toute transaction de la nature de celles qui sont toujours proposées aux contrevenants de bonne foi. Nous sommes fermement résolus à faire trancher par les tribunaux compétents la question soulevée inopinément et pour la première fois par l'Administration, et nous sommes disposés à épuiser, s'il est nécessaire, tous les degrés de juridiction. Persuadés que nous devons obtenir satisfaction, nous estimons qu'une transaction consentie par l'un ou l'autre d'entre nous pourrait être considérée comme une reconnaissance implicite du bien-fondé des réclamations de l'Administration.

En ce qui concerne l'action exercée contre celui de nos collègues dont je viens de parler, la loi a fixé la procédure qui doit être suivie : l'Administration doit lui signifier le mémoire qu'elle

est tenue de produire devant le tribunal saisi de l'affaire ; lorsque cette signification aura été faite, nous répondrons par un mémoire qui est tout prêt et qui, nous l'espérons, triomphera de la fragile argumentation de notre puissante adversaire.

Nous attendions donc que l'Administration donnât signe de vie à notre collègue, lorsque nous apprenons à l'instant même qu'un autre membre de notre Syndicat a été l'objet d'une réclamation analogue pour un de ses bulletins d'analyse. C'est dans le même département que l'action s'est passée et c'est vraisemblablement le même inspecteur qui a relevé cette nouvelle *prétendue contravention*. Quoi qu'il en soit, nous croyons devoir avertir tous les chimistes du danger dont ils sont menacés. Plus que jamais décidé à prendre leur défense en pareille occurrence, notre Syndicat va leur adresser une circulaire pour les mettre au courant de ce qui s'est produit et pour les inviter à se grouper sous notre bannière, de manière que nous puissions nous présenter devant l'autorité judiciaire avec l'autorité que donne le nombre.

En attendant l'envoi de cette circulaire, nous serons reconnaissants envers tous les chimistes qui voudront bien nous signaler les cas semblables à ceux dont nous venons de parler, s'ils en connaissent, de manière que nous sachions si nous nous trouvons en présence d'une campagne générale entreprise à l'instigation de l'Administration centrale ou s'il s'agit simplement d'un excès de zèle d'un fonctionnaire mal inspiré.

Veuillez agréer, monsieur, l'assurance de nos sentiments bien dévoués.

C. Crinon

Secrétaire général du Syndicat des chimistes et essayeurs de France,
45, rue Turenne.

Laval. — Imp. parisienne L. BARNÉOUD & Cie.

TRAVAUX ORIGINAUX

Compte rendu du Congrès de chimie appliquée de Vienne

Par M. CHEVALET, ingénieur-chimiste à Troyes.

En acceptant de représenter au Congrès de chimie de Vienne le Syndicat des chimistes et essayeurs de France, j'ai implicitement pris l'engagement de faire, pour les *Annales de chimie analytique*, un compte rendu résumé des travaux de ce Congrès. Les quelques lignes que j'ai rédigées pour les lecteurs des *Annales* ne donneront qu'un pâle reflet des séances, attendu qu'il est bien difficile à un congressiste fréquentant presque exclusivement une section d'être renseigné sur ce qui se passe dans les autres sections; j'ajouterai que, n'étant pas initié à la langue allemande, je ne puis signaler les travaux dont je n'ai pu apprécier l'importance.

Mon compte rendu renfermera donc beaucoup de lacunes et sera plutôt une causerie sur le Congrès.

La France était largement représentée; j'ai rencontré M. Moissan, délégué du ministère de l'instruction publique; M. Riche, délégué du ministère du commerce; M. Durand, pharmacien principal de la marine, délégué du ministère de la marine; M. Lindet, professeur à l'Institut agronomique, délégué du ministère de l'agriculture; M. Dupont, secrétaire général du Congrès de chimie de 1896; M. Vogt, chimiste à la manufacture de Sèvres; MM. Gallois, Pellet, Barbet, Egrot, Fernbach, Davanne, Derennes, de Paris; Aulard, de Marseille; Martine et Calmette, de Lille; Weisberg, d'Eu; Gaillon, de Bordeaux; Fabre, de Toulouse; Bouffard, de Montpellier; Delavierre, de Souppes; Legrand, de Pont-Vendin; ceux que je n'ai pas eu l'occasion de rencontrer, ceux que je n'ai pas l'honneur de connaître et ceux dont le nom ne me revient pas en ce moment à la mémoire, m'excuseront si leur nom n'est pas cité; je dois mentionner les noms de MM. Pappel, du Caire, et Astier, de Chimbote (Pérou).

Le Congrès s'est ouvert le 27 juillet à 9 heures du soir, par une réunion amicale au Cursalon, où un lunch, accompagné d'une excellente musique, était offert aux congressistes.

Le lendemain, le Congrès était officiellement ouvert dans la grande salle de l'Université par le Ministre du commerce, le Bourgmestre de Vienne et nos chefs de file; puis, le Dr Buch-

ner a exposé sa méthode de fabrication de la bière sans levure, avec expériences à l'appui de ses explications.

Dans l'après-midi, les sections ont commencé à fonctionner.

Le soir, une réunion amicale a eu lieu au *Prater*, dans un restaurant populaire, mais la fête a été gâtée par le mauvais temps.

Le lendemain vendredi, la journée a été consacrée à assister à la réception au *Rathhaus* (hôtel de ville), donnée par M. le Bourgmestre, puis à déjeuner dans la grande salle des fêtes et sur la terrasse.

Cette réunion a été très cordiale, mais, pour nous autres Français, le déjeuner manquait de pain et d'eau ; à Vienne, on ne boit que de la bière et du vin sans eau.

Notre collègue, M. Moissan, a été invité à la table du Bourgmestre, ce qui lui a procuré l'occasion de porter à la ville de Vienne et à son représentant un toast qui a été très applaudi.

Après le déjeuner, les invités sont allés excursionner à quelques kilomètres de Vienne, sur une montagne appelée *Kahlenberg* ; comme pour le déjeuner, les dames étaient de la partie.

Le Kahlenberg ressemble au bois de Meudon ou de Saint-Cloud, si ce n'est qu'il est placé à une altitude plus considérable. On y trouve des restaurants où l'on boit force bière, tout en admirant le panorama de Vienne. Le mauvais temps nous a empêchés de jouir de ce merveilleux spectacle

Le samedi 30, on a commencé à travailler sérieusement dans les sections.

Le dimanche, les congressistes ont visité l'Exposition du Prater, sous la conduite des chefs de l'entreprise, et, dans l'après-midi, nous avons visité les constructions de la nouvelle usine à gaz dans un quartier appelé *le Simmering*.

Cette usine qui est municipale et qui coûtera, paraît-il, trente millions de florins, est loin d'être terminée ; elle comprend 36 batteries de fours à 9 cornues et 4 gazomètres de 90.000 mètres cubes de capacité. Comme nouveauté, elle offre uniquement des fours à cornues inclinées, qui seront chargées mécaniquement par un système de norias, distributeurs horizontaux, caisses à charbon, couloirs, etc. L'épuration se fera toujours par l'ancien système à oxyde de fer, revivifié plusieurs fois et donnant les bonnes odeurs que l'on connaît.

Le lavage du gaz aura lieu dans les laveurs Standars, à plaques tournantes et constamment mouillées.

L'Exposition de Vienne, qui s'est ouverte à l'occasion du jubilé ou cinquantenaire du règne de l'empereur François-Joseph, est très remarquable et mérite d'être visitée à bien des points de vue.

Toutes les parties de l'empire ont réuni là des expositions collectives très intéressantes ; je citerai en passant les collections d'instruments de physique, comprenant les balances de chimiste, les microscopes, les appareils de photographie, les appareils employés dans les hôpitaux d'hommes et d'animaux.

Les collections de produits alimentaires et industriels méritent également l'attention du visiteur.

Le lundi 1er août, on a travaillé régulièrement dans toutes les sections, et presque toutes les communications portées au programme ont été faites.

Notre collègue, M. Moissan, a fait, dans la douzième section, sur le calcium cristallisé, une communication qui a été fort applaudie par tous les assistants.

Le mardi 2 août, a eu lieu la séance de clôture; les discussions sur les résolutions à prendre ont eu lieu en allemand et en français ; ce qui s'est dit en allemand, je ne le répèterai pas et pour cause. Une question importante a été longuement discutée, celle de savoir quand et où se tiendrait le prochain Congrès. M. Dupont et M. Moissan ont vivement insisté pour qu'il eût lieu à Paris en 1900, et finalement l'assemblée leur a donné raison. Un Comité, dont M. Moissan a été nommé président, a été chargé d'élaborer le programme du futur Congrès.

A propos d'excursions, j'ajouterai que j'ai visité la station chimique et physiologique des vins de Klosterneubourg, près Vienne.

Cette station, très bien installée à la campagne, près de coteaux vignobles, nous a fait déguster 180 ou 200 échantillons de vins qui avaient été ozonisés pour les faire vieillir; appelés à donner leur opinion sur ces vins, la majorité des visiteurs ont été d'avis que cette pratique nuisait plutôt au vin qu'elle ne l'améliorait; presque toujours le vin avait perdu de son bouquet et était même devenu plat, éventé, lorsqu'il avait été trop ozonisé. Un vin de liqueur, qui avait pris un goût de rancio, m'a paru le seul sur lequel il se soit produit une réelle amélioration.

Un couvent célèbre, qui se trouve à côté de la station, nous a fait visiter ses trois étages de caves, percées dans la colline; celles-ci sont garnies de tonneaux pleins et vides, à rendre jaloux n'importe quel marchand de vins de France ou d'Espagne.

Les frères cavistes ont eu la délicate attention de nous faire goûter du vin blanc de 1846, célèbre dans les annales viticoles; mais est-ce l'endroit, est-ce le manque de gâteau ou de fromage, j'ai trouvé que le vin avait perdu à peu près tout son bouquet.

A propos de vins, je puis dire que, de tous les vins blancs que

j ai goûtés dans ce pays et dont plusieurs sont renommés, aucun n'égale, comme bouquet, nos vins blancs de France et même ceux que j'ai bus en Suisse.

Les vins rouges m'ont semblé meilleurs.

Le Congrès s'est terminé par une excursion sur la montagne du *Semmering*, situé à 112 kilomètres de Vienne. Le site est pittoresque ; la montagne est un peu plus haute que le Puy-de-Dôme, et on trouve au sommet un hôtel où l'on peut manger, coucher et envoyer des dépêches.

Peu de Français avaient pris part à l'excursion ; ils s'étaient égrenés de côté et d'autres.

Je tiens à mentionner ici deux Français qui nous ont été fort utiles à Vienne : M. E. Dupont, membre du Congrès, qui habite Vienne depuis longtemps, et M. Maurus Deutsh, également membre du Congrès, qui a habité plusieurs années Vienne et Buda-Pest. Ces Messieurs se sont mis entièrement à notre disposition et M. M. Deutsch a tenu à nous réunir dans un banquet offert au *Sacher-Garten*, un des meilleurs restaurants du Prater. Qu'ils reçoivent nos sincères remercîments et l'expression de notre gratitude.

Nous regrettons de ne pouvoir donner la liste de toutes les communications présentées au Congrès de Vienne ; nous nous bornerons à publier aujourd'hui la liste suivante, qu'a bien voulu nous remettre M. F. Dupont, et qui comprend un certain nombre de communications faites en langue française ; sur cette liste ne figurent ni la communication de M. Moissan, dont a parlé M. Chevalet dans le compte rendu qui précède, ni celle qu'a faite M. Chevalet lui-même sur l'*Epuration des eaux calcaires pour chaudières à vapeur, teintures, etc.*

Section I. — 1° *Concordance entre la densité et les degrés Brix des solutions sucrées*, par M. *Demichel*, (présenté par M. F. Dupont).

2° *Dosage de l'acide formique en présence de l'acide acétique, de l'alcool, de l'aldéhyde* etc., par M. *A. Leys* (présenté par M. F. Dupont).

Section II. — 1° *Falsifications des farines*, par MM. *Collin*, *Lucas* et *Arpin* (présenté par M. Riche).

2° *Analyse des eaux potables*, par M. *Durand*.

3° *Analyse des eaux potables au point de vue bactériologique*, par M. *Baucher* (présenté par M. Durand).

4° *Epuration des eaux potables*, par M. *Guichard* (présenté par M. Riche).

5° *Essai de traduction des résultats des analyses des eaux*, par M. *Derennes*.

Section III. — 1° *Méthode générale de dosage de l'acide phosphorique sous forme de phosphomolybdate d'ammoniaque pesé ou titré*, par M. *H. Pellet*.

2° *Dosage de l'oxyde de fer et de l'alumine dans les phosphates*, par M. *H. Lasne* (présenté par M. H. Pellet).

3° *Méthode pour reconnaître les superphosphates minéraux dans les superphosphates d'os*, par M. *H. Lasne*, (présenté par M. H. Pellet).

Section IV. — 1° *Action de la chaux et de l'acide carbonique sur les jus de diffusion*, par M. *Weisberg*.

2° *Dosage de l'acidité et de l'alcalinité dans les produits colorés de sucrerie*, par M. *Zamaron*, (présenté par M. F. Dupont).

3° *Relation entre la pureté du jus de betteraves obtenu par râpage et pression et celle du jus de diffusion*, par M. *Pellet*.

4° *Nouvelle méthode d'analyse des mélasses*, par M. *Zamaron* (présenté par M. F. Dupont).

5° *Cristallisation du sucre amorphe*, par M. *Aulard*.

6° *Influence de la raffinose et du non-sucre sur la cristallisation du sucre*, par M. *Aulard*.

7° *Quelles sont les relations qui existent entre les résultats donnés par les analyses des betteraves par les méthodes de digestion et par la méthode du jus des presses*, par M. *H. Pellet*.

8° *Nature du caramel et son rôle en sucrerie*, par M. *Fradiss*.

9° *Relation entre la pureté du jus des betteraves et celle des jus de diffusion*, par M. *Weisberg*.

Section V. — 1° *L'amylomyces Rouxii et son emploi dans la fabrication de l'alcool de grains*, par M. *Boidin*.

2° *Rectification continue des flegmes et rectification directe des vins*, par M. *Barbet*.

3° *Distillation-rectification continue*, par M. *Guillaume*.

4° M. *F. Dupont*, en son nom et au nom de M. *Barbet*, a présenté et fait voter par cette section, un vœu tendant à rendre obligatoire, dans tous les Etats, l'alcoométrie pondérale, aux lieu et place de l'alcoométrie volumétrique.

5° *Rôle de l'oxydase des raisins dans la vinification*, par MM. *Bouffard* et *Sémichon*.

6° *Contribution à l'étude des vins d'Algérie*, par M. *Dugast*.

Section VIII. — 1° *Sous quel état se trouvent les éléments contenus dans les fontes et aciers*, par *A. Carnot* (présenté par M. Moissan).

2° *Emploi des gaz à l'eau dans les fours*, par M. *Emilio Damour*.

3° *Relation entre la structure microscopique des alliages et leurs propriétés mécaniques*, par M. *Charpy*.

4° *Essais des métaux au pliage et au choc à l'aide des appareils de M. Frémont*, par M. *Le Verrier*.

5° *Quelques méthodes nouvelles d'essai des aciers*, par M. *Le Verrier*.

6° *Dosage rapide des principaux éléments des produits sidérurgiques; dosages isolés, dosages par séries ; approximation d'exactitude*, par M. *Campredon*.

7° *Métallisation de l'aluminium*, par M. *G. Weil*.

Recherche et dosage de l'alcool méthylique dans l'alcool éthylique

Par M. Trillat.

Les produits d'oxydation de l'alcool éthylique, combinés avec la diméthylaniline, fournissent une base dont les propriétés diffèrent de celles de la base obtenue dans les mêmes conditions au moyen de l'alcool méthylique.

C'est sur cette différence de propriétés, qui se manifeste par la présence ou l'absence de coloration, qu'est fondée la méthode que je vais décrire.

Je vais d'abord examiner séparément les résultats de l'oxydation de l'alcool éthylique et de l'alcool méthylique ; j'examinerai ensuite les bases qui résultent de la condensation des produits d'oxydation des deux alcools avec la diméthylaniline ; j'en déduirai enfin une méthode permettant de rechercher l'une de ces deux bases en présence de l'autre.

1° *Produits de l'oxydation des alcools éthylique et méthylique.* — Lorsqu'on oxyde l'alcool éthylique par le bichromate de potasse et l'acide sulfurique, on obtient toujours, comme produits principaux, les trois corps suivants : l'aldéhyde acétique, l'éthylal et l'acide acétique. Ces liquides, qu'on peut isoler par la distillation, sont mélangés avec de l'alcool non oxydé.

Si l'on oxyde l'alcool méthylique dans les mêmes conditions, les produits d'oxydation sont le méthylal et l'acide acétique.

Tandis que, dans le premier cas, l'aldéhyde acétique se forme en quantité abondante, il n'existe pas d'aldéhyde formique dans le deuxième cas, comme on aurait pu le supposer. Par contre, on peut constater la formation d'une quantité abondante de méthylal. La transformation de l'aldéhyde méthylique en méthylal peut s'expliquer par la présence de l'acide sulfurique, qui joue le rôle d'agent condensateur.

Les produits résultant de l'oxydation séparée de l'alcool éthylique et de l'alcool méthylique diffèrent donc entre eux par la

présence ou l'absence de l'aldéhyde acétique et de l'éthylal ou du méthylal. On a donc, d'un côté :

$$CH^3.COH \quad \text{et} \quad C^2H^4 \begin{cases} C^2H^5O \\ CH\ O \end{cases}$$

Aldéhyde acétique — Ethylal

et de l'autre :

$$CH^2 \begin{cases} CH^3O \\ CH^3O \end{cases}$$

Méthylal

l'éthylal possédant le radical éthane $C^2H^4 <$, et le méthylal possédant le radical méthane $CH^2 <$.

2° *Condensation de l'éthylal et du méthylal avec la diméthylaniline.* — Si, après avoir oxydé l'alcool éthylique et distillé les produits d'oxydation contenant l'aldéhyde acétique et l'éthylal, on les chauffe en présence de la diméthylaniline, on obtient une base qui, purifiée et soumise à l'analyse, m'a donné les chiffres suivants, correspondant à la formule :

$$C^2H^4 = \left[C^6H^4Az \begin{cases} CH^3 \\ CH^3 \end{cases}\right]^2$$

	Trouvé	Théorie
C 0/0	79.97	80.01
H 0/0	9.00	8.90
Az 0/0	10.80	10.40

La même opération, faite en partant de l'alcool méthylique, donne la base :

$$CH^2 = \left[C^6H^4Az \begin{cases} CH^3 \\ CH^3 \end{cases}\right]^2$$

Cette dernière base, la tétraméthyldiamidodiphémylméthane, a été déjà isolée et est bien connue ; quant à la première, elle ne semble pas avoir été étudiée jusqu'à ce jour, et j'en ferai une étude spéciale.

Si l'on dissout chacune de ces bases dans l'acide acétique étendu, et si l'on provoque l'oxydation par addition d'une petite quantité de bioxyde de plomb, on observe les phénomènes suivants.

La solution du dérivé de l'alcool éthylique donne une coloration bleue, qui vire immédiatement au vert, puis au jaune.

La solution du dérivé de l'alcool méthylique donne une coloration bleue intense, qui persiste pendant quelques minutes.

Si maintenant on chauffe à l'ébullition les deux essais, la coloration vert-jaune de la première solution *disparaît totalement*, tan-

dis que celle de la seconde devient de plus en plus intense après ébullition prolongée.

Ces deux réactions permettent de reconnaître immédiatement les deux bases l'une de l'autre et, par suite, l'alcool dont elles dérivent.

En mélangeant les deux solutions, on obtiendra la coloration bleue caractéristique de la base qui correspond à l'alcool méthylique, chaque fois que le mélange en contiendra même une proportion extrêmement faible ; la présence de l'autre base ne nuit en rien à la bonne marche de la réaction.

Comme sensibilité de la coloration, la base dérivée du méthane peut se trouver facilement à la dilution de $\frac{1}{200.000}$ (1).

Pour le constater, on pèse 0 gr. 01 de tétraméthyldiamidodiphénylméthane, qu'on dissout dans 50 cc. d'acide acétique glacial ; on étend la solution à 2 litres avec l'eau distillée ; 4 à 5 cc. de cette solution sont placés dans un tube à essai, et on oxyde en ajoutant dans le tube quelques gouttes d'eau tenant en suspension du bioxyde de plomb ; il se forme une coloration bleue très nette. Cette sensibilité de la réaction justifie donc son emploi pour la recherche de l'alcool méthylique.

On vient de voir comment se comporte chacune des bases dérivées de l'alcool éthylique et de l'alcool méthylique, lorsqu'on les soumet à l'oxydation dans des conditions déterminées ; il reste à se rendre compte des résultats de l'oxydation d'un mélange des deux alcools.

D'après ce que j'ai expliqué plus haut, si l'on oxyde un mélange des deux alcools, il se forme de l'aldéhyde acétique, de l'éthylal, du méthylal et de l'acide acétique ; on peut aussi prévoir la formation du dérivé diéthylique :

$$CH^2 \begin{cases} C^2H^5O \\ C^2H^5O \end{cases}$$

provenant de la combinaison du méthylal avec l'alcool ordinaire en présence d'un acide.

Quoi qu'il en soit, dans tous ces produits d'oxydation, on retrouvera toujours les composés à fonction $C^2H^4 <$ et les composés à fonction $CH^2 <$.

Si l'on condense avec la diméthylaniline le mélange de ces divers éthers, on obtiendra simultanément les deux bases, et on tombera dans le cas que j'ai examiné plus haut : l'oxydation de

(1) Il s'agit ici de la base isolée et non de l'alcool méthylique qui donne lieu à sa formation.

la solution du mélange fournira une coloration bleue d'autant plus intense que l'alcool méthylique aura été en plus forte proportion.

Les réactions fondamentales que je viens d'exposer paraissent simples ; cependant, je me suis heurté à plusieurs difficultés pour leur bonne exécution. Il a fallu chercher comment l'oxydation doit être conduite pour pouvoir atteindre une petite quantité d'alcool méthylique dilué dans un grand excès d'alcool éthylique, il a fallu également rechercher les conditions dans lesquelles la condensation avec la diméthylaniline doit être effectuée.

C'est le lieu d'examiner maintenant les diverses phases de la méthode et d'expliquer les raisons qui m'ont fait adopter la marche générale qui sera exposée plus loin.

Oxydation. — L'oxydation de l'alcool en solution concentrée a toujours donné de mauvais résultats : la réaction est trop vive, et une grande partie de l'alcool est transformée en acide acétique.

Il est donc nécessaire de diluer l'alcool ; les résultats les plus favorables ont été donnés en ajoutant 10 volumes d'eau à 1 volume d'alcool calculé au titre alcoolique de 100°. Les doses de bichromate de potasse et d'acide sulfurique sont plus élevées que celles prévues par la théorie ; toutefois les proportions à employer ne m'ont pas paru avoir une très grande influence sur les résultats, l'oxydation se portant de préférence sur l'alcool méthylique. Dans la méthode indiquée plus loin, la proportion du bichromate de potasse est, en poids, de 150 pour 100 par rapport à l'alcool ramené à 100°.

Diméthylaniline. — La diméthylaniline employée doit être rectifiée avec soin au moyen d'un appareil à boules ; on rejette les premières et les dernières portions du liquide distillé, et on conserve celles qui ont passé entre un demi-degré (192 degrés).

La diméthylaniline ainsi fractionnée est conservée dans un flacon à l'abri de la lumière et peut ainsi servir très longtemps sans se décomposer.

Cette distillation est indispensable, car toutes les diméthylanilines du commerce contiennent, non seulement des traces d'alcool méthylique, mais aussi de la base dérivée du méthane.

Conditions de condensation. — J'ai constaté que la diméthylaniline, en suspension dans l'eau contenue dans une capsule, fournit, après quelques heures de chauffage modéré en présence d'un acide, des traces de tétraméthyldiamidodiphénylméthane, et que l'acide acétique favorise la formation de cette base.

Mais si, au lieu d'effectuer la réaction dans un vase ouvert, on la fait dans un flacon fermé, on remarque qu'après quatre à cinq heures de chauffage modéré, la diméthylaniline, même en présence d'un acide, n'a subi aucune transformation intramoléculaire susceptible de fournir la base dérivée du méthane.

Ces observations justifient, dans le procédé décrit plus loin, l'emploi d'un flacon fermé pour la condensation et la saturation de l'acide acétique avant cette opération.

Enlèvement de la diméthylaniline.— Avant de faire la réaction colorée caractéristique, il est nécessaire de chasser complètement la diméthylaniline.

L'entraînement à la vapeur a un inconvénient : il risque d'entraîner la base formée,qui ne se trouve parfois qu'à l'état de traces dans le liquide ; il est préférable de distiller après neutralisation à la soude. La distillation est arrêtée lorsque le liquide passe clair et ne possède plus l'odeur de la diméthylaniline.

Oxydation de la base. — La méthode la plus commode, pour oxyder la base formée, consiste à employer du bioxyde de plomb extrêmement divisé. Il suffit de mettre 1 à 2 gr. de bioxyde en poudre dans 1 litre d'eau et d'agiter ; les parties lourdes tombent au fond du récipient, tandis que les parties légères restent en suspension ; on verse directement le bioxyde dans la solution à oxyder. Si la quantité d'oxydant est trop forte, la solution acétique de tétraméthyldiamidodiphénylméthane devient verte, mais la chaleur la ramène au bleu. Il vaut mieux n'ajouter que très peu de bioxyde de plomb ; la réaction est plus facile à suivre,surtout lorsqu'il s'agit de faire des comparaisons.

3° *Méthode pour la recherche de l'alcool méthylique dans l'alcool éthylique.* — L'observation des faits que je viens de signaler m'a conduit à adopter la méthode suivante, qui pourra être ultérieurement simplifiée.

Je prends le cas d'un alcool à 95° contenant 1 p. 100 d'alcool méthylique.

20 cc. de l'alcool à analyser sont mélangés avec 300 cc. d'eau dans un ballon contenant 30 gr. de bichromate de potasse pulvérisé ; on refroidit à l'eau courante ; on ajoute 100 gr. d'acide sulfurique au 1/5 ; après une heure de contact, on distille tout le liquide, et on rejette les 50 premiers cc., qui contiennent beaucoup d'aldéhyde acétique (1) ; on sature exactement à la soude

(1) En traitant cette première portion par la diméthylaniline, on n'obtient pas la coloration correspondante à la base dérivée du méthane. Ce fait, que j'ai bien constaté et que je ne chercherai pas à expliquer, permet d'éliminer de suite un grand excès d'aldéhyde acétique.



les parties distillées, et on distille de nouveau le plus loin possible ; on complète le liquide distillé à 400 cc.

La condensation avec la diméthylaniline se fait de la manière suivante : 100 cc. du liquide précédent sont additionnés de 2 cc. de diméthylaniline rectifiée et de 1 cc. d'acide sulfurique au 1/10 dans un flacon de la plus petite dimension possible (de manière à éviter l'action de l'air) et fortement bouché. On le chauffe au bain-marie à une température de 65-70 degrés pendant cinq heures, en ayant soin d'agiter de temps en temps.

La diméthylaniline en excès est chassée par simple distillation dans un petit ballon, après alcalinisation à la soude.

Pour obtenir la coloration bleue indice de la présence de l'alcool méthylique, il suffit d'acidifier par l'acide acétique, dans un tube à essai, une portion du liquide restant dans le ballon et d'y laisser tomber quelques gouttes d'eau tenant en suspension du bioxyde de plomb. Il est nécessaire de porter le liquide à l'ébullition pour développer la coloration ; on pourra observer que cette coloration disparaît à froid, pour reparaître par la chaleur.

S'il s'agit de calculer la quantité d'alcool méthylique, on prendra des types de comparaison, préparés à l'avance, et on procèdera par voie colorimétrique. Dans ce cas, on aura soin d'opérer simultanément avec un des types choisis et de faire l'essai exactement dans les mêmes conditions.

Ce procédé colorimétrique m'a permis de différencier, avec une approximation de 1,5 pour 100, une série d'échantillons d'alcool préparés par les soins de l'Association des chimistes de sucrerie et de distillerie (1).

La méthode demande un peu d'attention ; j'ai voulu surtout en faire un procédé de recherche plutôt que de dosage. Toutefois, les résultats auxquels je suis arrivé me permettent de reconnaître des alcools contenant l'alcool méthylique dans des proportions de 1 à 5 p. 100. Pour plus de sûreté, j'ai toujours fait simultanément un essai sur l'alcool pur, qui ne doit jamais donner de coloration bleue apparente.

Pour le dosage de proportions d'alcool méthylique plus considérables, on pourra procéder par pesée directe de la base. Mais il est nécessaire d'établir, pour cela, par une série d'essais comparatifs, un tableau indiquant les relations qui existent entre le poids de la base et celui de l'alcool méthylique.

Je ferai connaître ultérieurement les résultats de mes recherches à ce sujet.

(1) Voir Comptes rendus de la séance du 21 juillet 1898.

En résumé, la méthode que j'indique permet de décéler l'alcool méthylique dans l'alcool éthylique en contenant une proportion de moins de 1 p. 100 et d'en doser colorimétriquement de petites quantités.

L'application spéciale de ce procédé pour la recherche de l'alcool méthylique dans l'absinthe, le kirsch, le rhum, etc.., fera l'objet d'un article spécial.

Influence de l'air sur la précision des pesées et la détermination des densités

Par M. A. Demichel, constructeur.

Lorsqu'on pèse un corps dans l'air, la balance fournit le poids apparent, qui est égal au poids absolu, diminué du poids de l'air déplacé par le corps. C'est la conséquence immédiate du principe d'Archimède.

Le poids du litre d'air n'est pas constant ; il varie à la fois avec la pression barométrique et avec la température. Il suit de là que, si l'on pèse à deux époques distinctes le même corps, avec les mêmes poids, sur la même balance, mais dans des conditions atmosphériques différentes, on ne trouvera pas le même poids apparent.

Pour que la comparaison des observations soit possible et exacte, il faut donc corriger chacune d'elles de l'influence de la température et de la pression au moment où elle a été faite.

Le poids du litre d'air à 0 degré et sous la pression de $0^{m}76$ a été déterminé par Regnault ; il est de 1 gr. 293. Pour une température t et une pression H, il devient :

$$a = 1.293 \times \frac{H}{76} \times \frac{1}{1 + \alpha t}$$

en désignant par α le coefficient de dilatation du gaz.

En général, les observations sont faites à la température de 15 degrés ou dans le voisinage, et la pression barométrique s'écarte assez peu de 0 m. 76. Aussi, lorsqu'on ne recherche pas une précision rigoureuse, on peut se contenter de ramener les observations à la température de 15 degrés ; on trouve alors :

$$a = 1.293 \times \frac{1}{1 + 0,00367 \times 15} = 1 \text{ gr. } 225 \text{ par litre}$$

ou $a = 0,001225$ par centimètre cube.

Ce n'est que dans des circonstances exceptionnelles, en hiver, par un temps très froid et très sec, ou en été, par temps très chaud et orageux, qu'il est utile d'observer la pression et la tem-

pérature, pour faire la correction plus exactement, car on peut trouver $a = 1,29$ dans un cas et $a = 1,19$ dans l'autre.

Cela posé, supposons que l'on veuille déterminer le poids absolu π d'un corps dont la densité est D, en employant des poids dont la densité est c.

Ce corps a un volume $\frac{\pi}{D}$ et déplace un poids d'air $\frac{\pi}{D} a$; il ne pèse donc en apparence que $\pi - \frac{\pi}{c} a = \pi \left(1 - \frac{a}{D}\right)$. Après l'avoir équilibré avec une tare, on le remplace par des poids marqués. Désignons par P la somme des marques. Elle représente, par la définition du kilogramme dans le système métrique, le poids réel dans le vide, mais dans l'air les poids déplacent un volume $\frac{P}{c}$ qui vaut en poids $\frac{P}{c} a$, de sorte que l'action sur la balance représente seulement $P - \frac{P}{c} a = P\left(1 - \frac{a}{c}\right)$.

Lorsque ce poids apparent fait équilibre à la tare du corps, on a donc l'égalité :

$$P\left(1 - \frac{a}{c}\right) = \pi \left(1 - \frac{a}{D}\right).$$

Par conséquent, la somme des poids marqués P fait équilibre à un poids absolu :

$$\pi = \frac{P\left(1 - \frac{a}{c}\right)}{1 - \frac{a}{D}}$$

ou inversement, lorsqu'on veut obtenir un poids absolu π d'un corps, il faut en peser un poids apparent P :

$$P = \frac{\pi \left(1 - \frac{a}{D}\right)}{1 - \frac{a}{c}}$$

Il ressort de là que, pour faire une pesée exacte d'un corps, on doit en connaître la densité D ; mais il faut remarquer que celle-ci intervient seulement pour faire une correction ; il suffit donc de la connaître approximativement et non rigoureusement.

On peut remarquer encore que a, poids de l'air, est très faible comparativement à c, densité du métal des poids ; le rapport $\frac{a}{c}$

est très petit, ce qui permet d'écrire :

$$P = \pi \left(1 - \frac{a}{D}\right)\left(1 + \frac{a}{c}\right) = \pi \left(1 - \frac{a}{D} + \frac{a}{c} - \frac{a^2}{cD}\right).$$

Le terme $\frac{a^2}{cD}$ est extrêmement petit et négligeable.

Comme application, supposons que l'on veuille peser exactement 100 gr. de sucre cristallisé, dont la densité est 1,6 environ, avec des poids en laiton dont la densité est $c = 8,4$. On aura :

$$P = 100 \left(1 - \frac{0{,}001225}{1{,}6}\right)\left(1 + \frac{0{,}001225}{8{,}4}\right)$$

$$\text{ou } P = 100\,(1 - 0{,}000766 + 0{,}000146)$$

$$\text{soit } P = 100 \times 0{,}999380 = 99 \text{ gr. } 938$$

Ce résultat montre que, lorsqu'on pèse comme à l'ordinaire 100 gr. de sucre, on commet une erreur de :

$$100 - 99{,}938 = 0 \text{ gr. } 062 \text{ milligrammes.}$$

Il ne sert donc à rien de peser 100 gr. à un milligramme près, sous prétexte de plus grande exactitude, puisqu'on néglige effectivement un erreur de 62 milligrammes.

Pour 10 grammes, elle serait encore de 6 milligrammes.

Les opérations saccharimétriques s'effectuent en pesant 16 gr. 20 de sucre à un demi-centigramme près. C'est suffisant pour deux raisons : 1° L'erreur relative est inférieure à 1/1600, tandis que le saccharimètre donne seulement le 1/10 de degré saccharimétrique, c'est-à-dire le 1/1000. Si l'on arrive à obtenir le 1/2000, la pesée à 5 milligrammes près sera suffisante, mais nécessaire. Il faudra alors déterminer à nouveau le poids normal, car sa précision doit être au moins égale à celle des observations courantes et l'on devra faire usage des corrections.

2° La pesée étant faite dans l'air sans correction, il n'y a pas lieu de tenir compte des milligrammes, puisque l'erreur que l'on néglige est déjà de 10 milligrammes environ.

Faisons maintenant une application des mêmes principes aux liquides et remarquons d'abord que, la densité de ceux-ci étant presque toujours beaucoup moindre que celle des solides, le rapport $\frac{a}{D}$ a une valeur plus considérable. Il est donc plus nécessaire encore de tenir compte de la correction qui en résulte.

On mesure généralement les liquides, au lieu de les peser, mais dans les expériences précises, on détermine le volume par des pesées ; c'est le cas notamment lorsqu'on jauge les vases dont on fait un usage continuel en chimie analytique.

La formule donnée ci-dessus s'applique facilement, en remar-

quant que le poids π du corps est égal au produit de son volume par sa densité. On a donc : $\pi = VD$; d'où il résulte :

$$P\left(1-\frac{a}{c}\right) = VD\left(1-\frac{a}{D}\right) = V(D-a)$$

On peut donc calculer le poids apparent P, correspondant à un volume V ; on a :

$$P = \frac{V(D-a)}{1-\frac{a}{c}} = V(D-a)\left(1+\frac{a}{c}\right)$$

ou inversement, il est facile de déterminer le volume correspondant à un poids apparent P d'un liquide dont on connait la densité D; on a :

$$V = \frac{P\left(1-\frac{a}{c}\right)}{(D-a)}.$$

Enfin, la même formule donne la solution d'un troisième problème, qui se présente fréquemment : c'est la détermination du poids spécifique d'un liquide ; on trouve :

$$D = \frac{P\left(1-\frac{a}{c}\right)}{V} + a$$

Dans la pratique, on se contente le plus souvent du rapport $\Delta = \frac{P}{V}$, auquel on applique le nom de densité. L'erreur commise est donc :

$$D - \Delta = P\frac{1-\frac{a}{c}}{V} + a - \frac{P}{V} = -\frac{P}{V}\frac{a}{c} + a$$

$$\text{ou } D - \Delta = 0{,}001225 - 0{,}000146\,\frac{P}{V}.$$

Supposons qu'on opère sur l'acide sulfurique monohydraté, dont le poids spécifique à 15 degrés est 1,8426 ; on trouvera que l'erreur $D - \Delta = 0{,}001225 - 0{,}000146 \times 1{,}843 = 0{,}000956$. Elle atteint donc une unité du 3[e] ordre, c'est-à-dire qu'au lieu de $D = 1{,}8426$, on trouvera :

$$\Delta = 1{,}8426 - 0{,}00096 = 1{,}84164$$

Pour la glycérine, dont la densité est 1,269, on aurait :

$$D - \Delta = 0{,}001225 - 0{,}000146 \times 1{,}269 = 0{,}00104$$

c'est-à-dire que la 3[e] décimale est encore faussée d'une unité.

Si l'on compare des poids spécifiques ainsi déterminés à ceux

que l'on obtient avec de bons densimètres, construits en tenant compte des corrections, on peut donc observer des différences sensibles, et ce serait à tort que l'on accuserait les densimètres d'inexactitude.

Pour bien montrer encore de quelle importance est la correction du poids de l'air dans les pesées, appliquons les formules ci-dessus au jaugeage d'un ballon de 100 cc. et supposons que l'on fasse l'opération avec de l'eau à 15 degrés, dont la densité est 0,99916. On devra employer une somme de poids marqués :

$$P = \frac{100\,(0{,}99916 - 0{,}001225)}{1 - 0{,}000146} = 99 \text{ gr. } 808$$

A l'ordinaire, on se contente de prendre un poids égal à :

$$100 \times 0{,}99916 = 99 \text{ gr. } 916.$$

L'erreur commise est donc de 0 gr. 108, c'est-à-dire de plus de 1 décigr., et cependant on croit nécessaire de faire la pesée à 1 milligr. près. C'est une précision véritablement illusoire.

Dosage de l'acidité totale dans le vin

par MM. E. Sellier et A. Vivien.

Le dosage de l'acidité totale dans les vins peut s'opérer de plusieurs manières. Pasteur (1) préconisait le titrage avec une eau de chaux de richesse connue, jusqu'à apparition d'un précipité floconneux.

M. Sanglé-Ferrière, dans le traité d'analyse des matières alimentaires par MM. Girard et Dupré, mentionne deux autres procédés : 1° Procédé à la touche. On sature 25 cc. de vin par la liqueur décime de potasse et on cherche le terme de la saturation par touches sur du papier de tournesol sensible.

2° Procédé à la phtaléine du phénol, indiqué par M. G. Halphen (2). 10 cc. de vin sont étendus avec 200 cc. d'eau additionnée de phtaléine du phénol et on titre avec la liqueur décime de soude.

Enfin, certains chimistes opèrent encore le dosage de l'acidité en titrant directement le vin par une liqueur alcaline, en s'arrêtant lorsque le liquide vire au vert. Cette manière d'opérer doit être absolument écartée, car elle donne des résultats inexacts, ainsi que Pasteur (*loc. cit.*) l'a du reste établi. Le changement de couleur se produit avant la complète saturation des acides présents ;

(1) Pasteur. *Etudes sur le vin*, 2me édition, p. 265.
(2) G. Halphen. *La pratique des essais commerciaux et industriels. Matières organiques*, p. 102.

ce phénomène s'observe très facilement en faisant le titrage par la méthode exposée plus loin. De plus, elle n'est applicable qu'autant que le vin analysé n'a pas été coloré artificiellement.

Parmi les procédés exposés ci-dessus, celui de Pasteur semble être celui qui offre les meilleures garanties d'exactitude, mais il est d'une exécution très délicate, à cause des difficultés qu'il suscite pour avoir une liqueur de chaux d'un titre connu bien exactement et pour saisir le moment précis où la précipitation commence. Dans le procédé à la touche, le terme final est également très difficile à saisir, et les chiffres ne sont exacts qu'à plusieurs dixièmes de centimètre cube près.

Le procédé à la phtaléine du phénol offre trop de chances d'erreurs, par suite de la grande dilution qu'on fait subir au vin (10 dans 200) et du faible volume prélevé. Pour certains vins très chargés en matière colorante, la dilution n'est pourtant pas encore suffisante et l'apparition du rouge de la phénolphtaléine est trop masquée par la coloration vert-grisâtre du liquide.

M. Ferdinand Jean (1) a indiqué un procédé de titrage de l'acidité dans les produits très colorés. Ce mode opératoire, appliqué au vin, probablement à cause des réactions secondaires qui s'opèrent sur les composés organiques présents (action prolongée à chaud de la soude sur les matières azotées), ne donne pas des résultats concordants; toutes ces méthodes ont l'inconvénient de compliquer beaucoup les manipulations et, par suite, prennent trop de temps au chimiste, qui doit souvent livrer ses analyses dans le plus bref délai, par suite des intérêts engagés, par exemple dans les cas d'adjudication ou de prise de livraison. Le problème consiste donc à enlever rapidement au vin tout ou partie de sa matière colorante, sans changer l'acidité, et à titrer ensuite le liquide décoloré, par les procédés ordinaires. On y arrive facilement et avec rapidité en appliquant le procédé de dosage de l'acidité du jus de betteraves imaginé par M. Le Dr Bruhus (2), et que nous rappelons brièvement.

On prépare deux solutions : 1° Solution d'acétate neutre de plomb à 300 gr. par litre. Cette solution filtrée forme un petit dépôt blanc au bout de quelques jours, puis se conserve presque indéfiniment. 2° Solution saturée de sulfate de soude.

Le liquide à titrer est additionné de 1/10e d'acétate de plomb ; on filtre ; une portion du liquide clair est traitée par 1/10e

(1) *Annales de Chimie analytique*, 1897, p. 445.
(2) Voir *Bulletin de l'Association des chimistes de Sucrerie et de Distillerie* mars 1898 : Procédé de dosage de l'acidité des jus de presse et de diffusion, par M. le Dr Bruhus (d'après la *Centralblatt f. d. Zucker industrie d. Welt*, 1897, n° 9, p. 155.

de solution saturée de sulfate de soude ; on filtre et on titre la solution filtrée par une liqueur alcaline, en se servant de la phénolphtaléine comme indicateur. Comme on ne peut obtenir une solution d'acétate de plomb absolument neutre, on fait un titrage à blanc avec de l'eau distillée et on détermine la quantité d'alcali absorbée par l'acidité, du reste très faible, apportée par le réactif. Cette quantité reste une constante qu'on doit toujours retrancher du volume employé pour le titrage du liquide essayé.

Le mode opératoire pour les vins peut être fixé comme suit :

1° Essai à blanc. — 100 cc. eau, plus 10 cc. solution d'acétate neutre ; 50 cc. du liquide obtenu, plus 5 cc. de la solution saturée de sulfate de soude ; on filtre, on prélève 25 cc. du liquide filtré, qu'on additionne de 5 gouttes de solution alcoolique au 1/30e de phénolphtaléine non neutralisée (1) ; puis on ajoute goutte à goutte de la liqueur de soude décime, jusqu'à coloration rose persistante. Le volume d'alcali employé représente la constante à retrancher pour les dosages ultérieurs.

2° Essai du vin. — 100 cc. de vin, plus 10 cc. de solution d'acétate de plomb ; on agite et on filtre. Avant de faire la prise d'essai, il faut avoir soin d'agiter le vin ou de le soumettre au vide de la machine pneumatique, pour extraire et expulser l'acide carbonique qu'il peut tenir en dissolution. 50 cc. du liquide clair sont additionnés de 5 cc. de la solution saturée de sulfate de soude ; on mélange et on filtre. On obtient une solution plus ou moins colorée en rose, suivant la nature du vin ; cette coloration rose ne gêne nullement le titrage, si l'on a soin d'opérer dans un cristallisoir assez large pour n'avoir qu'une très faible épaisseur de liquide. On prélève 25 cc. du filtrat ; on ajoute 5 gouttes de la solution de phénolphtaléine et on verse goutte à goutte une solution de soude décime. On observe tout d'abord un premier virage au vert, dû à la faible quantité de matière colorante non éliminée ; cependant la phénolphtaléine n'a pas encore donné de teinte rouge persistante. Ceci est conforme à l'observation de Pasteur citée plus haut ; on continue à verser la solution alcaline jusqu'à l'apparition du rouge. Le virage est très net et peut être très facilement saisi dès le premier essai. On note la quantité d'alcali employée, on retranche la constante précédemment fixée ; la différence, multipliée par 48,4, pour tenir compte des dilutions opérées, donne le

(1) Nous avons employé la phénolphtaléine non neutralisée comme étant un indicateur acidimétrique très sensible (Voir P. Degener : *Über den Einfluss der Temperatur auf die Acidität Eniniger Säureu,* 1897). Les autres indicateurs (tournesol, acide rosolique, orangé de méthyle, lacmoïde, phénacétoline) n'ont pas donné de résultats satisfaisants.

chiffre par litre en opérant sur 25 cc. du liquide ; on calcule en acide sulfurique monohydraté ou en acide tartrique pour un litre ou un hectolitre.

Si l'on a noté la quantité de liqueur employée pour obtenir le premier virage (vert) et que l'on fasse un titrage direct sur le vin pur, on remarque que la quantité nécessitée par le vin pur est plus faible que celle employée pour le vin décoloré partiellement, corrections faites pour la constante et les dilutions. Il paraîtrait donc que les différences observées sont en fonction de la quantité de matière colorante présente.

Cette méthode donne très rapidement des résultats exacts et concordants.

Le restant du liquide déféqué et débarrassé du plomb peut servir pour le dosage direct du sucre de raisin par la liqueur cuivrique ou par le saccharimètre.

Nous donnons, dans le tableau ci-après, les résultats de titrages effectués sur des vins de provenance et d'âges divers, d'après différents procédés.

Acidité en SO^4H^2 par litre.

	Titrage direct au virage au vert.	Titrage à la touche.	Titrage direct à la phtaléine.	Titrage après traitement à l'acétate neutre de plomb	
				virage au vert.	virage à la phtaléine.
	grs	grs	grs	grs	grs
Montagne 1895	4,54	5,11	5,19	4,95	5,15
Saint-Loubés 1893	5,25	5,72	5,63	5,59	5,76
Gironde 1894	4,35	4,70	4,75	4,53	4,91
Bourgogne 1890	5,64	5,70	6,07	5,98	6,13
Midi 1896	5,25	5,46	5,53	5,39	5,76
Fronsac 1893	4,35	4,50	4.60	4,46	4,65
Bordeaux Saint-Laurent 1896	4,29	4,41	4,51	4,37	4,65
Bordeaux Saint-Laurent 1874	4,17	4,33	4,36	4,31	4,66
Bordeaux 1893	4,19	4,39	4,51	4,37	4,69
Mâcon 1895	4,84	4,94	5,04	4,88	5,35
Aude 1896	4,78	4,94	5,19	4,88	5,37
Roussillon 1897 (riche en matière colorante)	3,80	4.58	4,62	4,49	4,70

Farine de blé contenant de la farine de glands

Par M. Gustave Tardieu

Un client de la campagne m'apporta dernièrement un échantillon de farine de blé dont l'aspect, à première vue, n'indiquait rien d'anormal, et il me montra en même temps, le tirant du fond

de sa besace, un pain, coupé par le milieu, dont l'intérieur présentait une teinte d'un gris noirâtre et qui avait été fabriqué avec cette farine.

Mon premier soin fut de remettre à mon boulanger quelques poignées de ladite farine, dont mon client avait apporté une quantité suffisante, et je priai l'ouvrier de vouloir bien en fabriquer un pain. Tandis que se faisait cette expérience, je commençai un minutieux examen microscopique de la farine, ainsi que de la mie de pain choisie dans les parties qui paraissaient n'avoir pas subi d'une manière trop violente l'action de la chaleur. Cette recherche me fit découvrier une certaine proportion de grains d'un amidon présentant une forme que je n'avais pas rencontrée encore dans mes diverses expertises sur les farines. Au cours d'essais comparatifs très variés, au moyen de farines des produits que je supposais pouvoir être passés à la meule dans le pays, et qui me parurent de nature à noircir le pain, je songeai, je ne sais pourquoi, au gland du chêne. Je me procurai quelques-uns de ces fruits, que je réduisis moi-même en poudre, après une légère dessiccation à l'étuve et une décortication soignée de leur enveloppe scarieuse, et j'acquis rapidement la conviction que la farine de blé de mon client était mélangée de farine de glands ; les préparations microscopiques ne laissaient aucun doute à ce sujet.

La coloration noirâtre du pain provenait donc de la torréfaction de l'amidon de glands. En effet, non seulement mon boulanger me rapporta un petit pain noir, semblable à celui de mon client, mais encore, ayant mélangé moi-même une très faible quantité de poudre de glands à de la farine pure de blé, j'obtins même coloration dans le pain fabriqué avec ce mélange.

Il me fut tout d'abord impossible de contrôler, par constatations ou témoignages, ces résultats scientifiques. A la suite de mauvaises affaires, le meunier était en fuite et le moulin fermé. Peu de temps après, cependant, la plainte et les doléances de mon client s'étant ébruitées, on apprit qu'un fermier, qui n'habitait point les environs immédiats du moulin, avait apporté au meunier des sacs de glands destinés à la meule, je ne sais dans quel but. Il est probable que le meunier, plus négligent sans doute que réellement coupable, avait passé au moulin le blé de mon client sans avoir pris la précaution préalable de nettoyer ses divers rouages encore imprégnés de farine de glands.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Dosage de l'arsenic dans l'antimoine et dans les métaux. — M. DUCRU (*Comptes rendus* du 25 juillet 1898, p. 227). - L'auteur propose, pour ce dosage, d'appliquer la méthode de distillation du Dr J. Clark employée pour doser l'arsenic dans le cuivre métallique.

On introduit dans une cornue tubulée 5 gr. de matière, grossièrement pulvérisée, avec 100 cc. de chlorure ferrique préparé comme ci-dessous, et 200 cc. d'HCl pur. On relie la cornue à un réfrigérant terminé par un tube plongeant dans un flacon gradué, contenant environ 50 cc. d'eau. On distille ; l'antimoine se dissout, et, quand on a recueilli 100 cc., on ajoute dans la cornue, par le tube à entonnoir, 100 cc. d'HCl ; on distille de nouveau. Quand on a ainsi recueilli 300 cc., tout l'arsenic est dans le distillat. On sépare le peu d'antimoine entraîné par une deuxième distillation, en vérifiant par l'hydrogène sulfuré si le liquide qui distille ne contient plus d'arsenic. On peut abréger cette deuxième distillation, en ajoutant à la solution chlorhydrique 50 à 100 cc. de SO^4H^2 ; il suffit alors de distiller 150 cc. ; on facilite la distillation en faisant passer d'une manière continue quelques bulles d'air dans le liquide en ébullition.

La solution chlorhydrique ainsi obtenue est étendue d'eau et précipitée par l'hydrogène sulfuré. On lave le sulfure d'arsenic et on pèse sur un filtre ou sur une capsule tarée.

Préparation du chlorure ferrique. — Cette solution doit contenir environ 150 gr. de fer par litre ; elle est obtenue en attaquant 800 gr. de pointes de Paris par 4 litres d'HCl étendu de son volume d'eau. Après l'attaque, on sature par l'hydrogène sulfuré, dont on chasse l'excès par la chaleur. On fait passer ensuite dans le liquide un courant de chlore, dont on chasse l'excès par un courant d'air. On complète à 5 litres avec HCl pur. On essaie par distillation le réactif et HCl, en introduisant dans la cornue 15 gr. de sulfate ferreux exempt d'arsenic.

Avec quelques légères modifications, cette méthode peut être appliquée à la recherche et au dosage de l'arsenic dans un grand nombre de métaux, ainsi qu'à l'analyse des alliages dans lesquels l'arsenic entre en proportions notables. X. R.

Décomposition de l'eau par les sels de protoxyde de chrome et leur emploi pour l'absorption de l'oxygène. — M. BERTHELOT. (*Comptes rendus* du 4 juillet 1898, p. 24). — La propriété des sels de protoxyde de chrome d'absorber avec avidité l'oxygène les fait utiliser dans l'analyse gazométrique. Le dégagement de chaleur (+ 100 cal. 4) qui accompagne

cette réaction est notablement supérieur à la chaleur de formation de l'eau (+ 69 cal.) ; le chlorure chromeux doit donc décomposer l'eau avec dégagement d'hydrogène. Cette réaction, bien que possible, n'est pas nécessaire et n'a d'ailleurs pas lieu à la température ordinaire, quand on opère avec du chlorure chromeux pur et exempt de toute trace d'acide libre ; d'après Recoura, elle aurait lieu à une température supérieure à 250 degrés. Ces propriétés permettent d'employer le chlorure chromeux, soit pour doser l'oxygène dans un mélange gazeux, soit pour préparer un gaz rigoureusement exempt d'oxygène.

L'addition d'HCl à une dissolution de chlorure chromeux peut déterminer, même à froid, la décomposition de l'eau et dégager de l'hydrogène en faible proportion et lentement.

D'après les observations de M. Recoura sur les deux chlorures chromiques isomères qu'il a découverts, la combinaison du chlore gazeux avec le chlorure chromeux dissous dégage des quantités de chaleur inégales, suivant qu'il produit la liqueur verte (+ 94 cal. 6), ou la liqueur violette (+ 113 cal. 4).

Le premier chiffre étant inférieur à la chaleur dégagée par l'oxygène formant un oxychlorure Cr^2Cl^4O avec le chlorure chromeux (+ 100 cal. 4), HCl ne peut transformer l'oxychlorure dans les liqueurs vertes (— 5 cal. 8). Ce changement ne devient possible qu'à la longue par suite de la transformation lente des liqueurs violettes (+ 13 cal.).

Pour la même raison, l'addition d'HCl étendu à une solution de chlorure chromeux n'agira que sous l'influence du temps, en tendant à former la dissolution violette de sesquichlorure avec dégagement de 13 cal., énergie qui intervient alors pour la décomposition lente de l'eau.

Le chlorure chromeux pur, exempt d'acide libre, peut être employé en analyse et dans la purification des gaz, mais sa préparation est très difficile.

Si on le remplace par une liqueur acide, celle-ci se décompose peu à peu avec dégagement d'hydrogène et saturation par ce gaz.

Cette liqueur ne peut donc pas être employée avec sécurité dans les analyses eudiométriques précises, ni dans la purification absolue des gaz autres que l'hydrogène.

X. R.

Recherche et dosage du cobalt. — M. A. JOB (*Comptes rendus* du 11 juillet 1898, p. 101). — Quand on verse goutte à goutte une solution d'un sel de cobalt dans une solution de bicarbonate de potasse, on obtient un liquide rose, dont la teinte vire au vert par l'addition d'une petite quantité d'eau oxygénée ou d'eau de brome. Cette réaction, d'une grande sensibilité, permet de reconnaître la présence du cobalt dans des solutions très di-

luées, et de le déceler dans des solutions de nickel n'en contenant que 1 p. 100.

L'auteur a établi, par l'emploi du réactif ferreux, le rapport du cobalt à l'oxygène fixé dans la liqueur verte obtenue précédemment et il donne la formule de peroxydation suivante :

$$2\,CoO + O = Co^2O^3$$

L'auteur a étudié avec soin le dégagement gazeux qui accompagne la réaction et a trouvé qu'à chaque atome de cobalt peroxydé correspond une molécule de gaz carbonique dégagé. Il rejette la formule de MM. Mac Connell et Hanes faisant prévoir quatre molécules et il croit à la formation d'un hydrocarbonate cobaltique dissous d'après la formule.

$$2\,[(CO^3H)^2Co] + H^2O^2 = Co^2(OH)^4\,(CO^3H)^2 + 2CO^2$$

De ce qui précède résulte la méthode suivante d'analyse rapide du cobalt, même associé au nickel et au fer ; car le nickel n'est pas oxydé dans ces conditions, et le sel ferrique n'est pas réduit par le pyrophosphate ferreux. Dans une solution de bicarbonate de potasse additionnée d'un excès d'eau oxygénée, on verse la liqueur contenant le cobalt ; on chauffe légèrement pendant quelques minutes ; on dose par le réactif ferreux et par l'iode l'oxygène fixé et l'on trouve ainsi la quantité de cobalt.

Les résultats concordent avec ceux que donne l'électrolyse. On peut faire l'analyse sans autres réactifs que le fer et le cobalt, car la liqueur cobaltique passe du vert au rose quand on la verse dans le réducteur ferreux ; quand celui-ci est oxydé, quelques gouttes de cobalt suffisent pour faire virer la teinte du rose au vert, et on peut facilement, dans ce virage, percevoir une teinte lilas. On peut donc doser directement le cobalt par le fer, en comparant par le réducteur ferreux la liqueur inconnue de cobalt à une liqueur connue et titrée d'avance. X. R.

Réaction entre l'hydrogène libre et l'acide azotique. — M. BERTHELOT (*Comptes rendus* du 4 juillet 1898, p. 27). — L'auteur a cherché à établir, par une série d'expériences directes, l'action réciproque de l'hydrogène et d'AzO^3H.

Tandis que l'hydrogène attaque SO^4H^2 pur et concentré dès la température ordinaire en formant de l'acide sulfureux, l'hydrogène et AzO^3H n'ont aucune action réciproque ni à froid, ni à 100 degrés, même quand l'acide se décompose avec dégagement d'oxygène. Cette inactivité, encore plus certaine pour AzO^3H étendu, cesse d'ailleurs à une température plus élevée.

Quant à l'oxygène, sa production aux dépens de AzO^3H, a lieu à 100 degrés, mais ne se manifeste pas à froid dans l'obscurité ; elle n'a lieu que sous l'influence de la lumière.

Il existe un contraste frappant entre l'inactivité de l'hydrogène libre à l'égard de AzO^3H et la réduction de cet acide par le zinc

et les métaux qui le ramènent à l'état de protoxyde d'azote et même d'ammoniaque, formé aux dépens de l'hydrogène de l'eau. L'auteur a signalé le même contraste entre les réactions de l'acide sulfureux sur l'hydrogène et ses réactions sur les métaux en présence de l'eau. Toutes ces réactions, attribuées autrefois à l'hydrogène naissant, ne sont dues qu'à l'existence de réactions auxiliaires, fournissant une énergie, un dégagement de chaleur complémentaires et déterminants. X. R.

Dosage de l'iode dans l'huile de foie de morue. — M. REBOUL (*Bulletin de pharmacie du Sud-Est* de juin 1898). — Le procédé que propose M. Reboul est une modification de celui qu'a publié M. Gorges (1). On prend un ballon de 150 cc. environ, dans lequel on introduit 25 gr. d'huile, 25 gr. d'une solution alcoolique de potasse à 20 p. 100 et 10 gr. de nitrate de potasse ; le ballon, muni d'un réfrigérant à reflux, est chauffé au bain-marie pendant une heure, pour effectuer la saponification ; ce temps écoulé, le contenu du ballon est versé dans une capsule de porcelaine et évaporé à siccité au bain-marie ; on dessèche au bain de sable ; à cause de la présence du nitrate de potasse, la masse s'enflamme, mais il n'y a ni déflagration, ni projection de substance au dehors ; on calcine au bec Bunsen (et non au moufle) en ajoutant de temps à autre une pincée de nitrate de potasse, jusqu'à parfaite blancheur des cendres ; celles-ci sont dissoutes dans HCl pur, qu'on ajoute jusqu'à cessation de dégagement d'acide carbonique ; on met dans un ballon la bouillie ainsi obtenue, et on ajoute 10 cc. de perchlorure de fer et de l'eau pour faire environ 180 cc. ; on met le ballon en communication avec un flacon renfermant 50 cc. de solution d'iodure de potassium à 5 p. 100 ; on chauffe ; le perchlorure de fer déplace l'iode, qui vient se dissoudre dans la solution iodurée ; on titre l'iode libre dans cette solution au moyen de l'hyposulfite de soude N/100. Il est bon, pour contrôler la perte possible de vapeurs iodées, de faire suivre le flacon à iodure d'un verre contenant de l'empois d'amidon, qui permet de contrôler les fuites possibles, qui arrête l'iode, si ces fuites existent, et qui doit être mêlé à la solution iodurée au moment du titrage par l'hyposulfite.

Si l'on veut doser l'iode dans une huile de foie de morue iodée, on opère de même, mais on prend 20 cc. de perchlorure de fer au lieu de 10 ; on emploie 200 cc. de solution iodurée au lieu de 50, et on se sert de la solution d'hyposulfite N/10 au lieu de N/100.

(1) Voir *Annales de Chimie analytique*, 1896, p. 134.

Dosage du tannin à l'aide de la soie décreusée. — M. LÉO VIGNON (*Comptes rendus* du 22 août 1898). — La méthode nouvelle que propose M. Léo Vignon consiste à plonger, dans la solution de matière tannique, un grand excès de soie décreusée, qui absorbe la presque totalité du tannin, à l'exception des autres corps qui l'accompagnent d'ordinaire (acide gallique, glucose etc.) ; on maintient la solution pendant cinq heures (pas plus) à une température de 50 degrés et on dose ensuite le tannin absorbé.

Ce dosage peut être opéré en déterminant la différence du poids de la soie avant et après l'absorption, mais cette méthode est peu rapide et manque d'exactitude.

On peut encore procéder au dosage en évaporant à 110 degrés deux portions égales de la solution du tannin, l'une avant et l'autre après absorption du tannin par la soie, et calculant la différence de poids entre les deux extraits ainsi obtenus. Ce procédé est simple, expéditif et donne des résultats suffisants pour la pratique.

Le procédé de dosage le plus exact consiste à titrer par le permanganate de potasse, avant et après l'action de la soie, la solution de tannin additionnée de carmin d'indigo.

Il existe d'autres procédés de dosage du tannin, dans lesquels on utilise la propriété que possèdent certaines substances animales de fixer le tannin ; M. Aimé Girard a conseillé l'emploi des cordes à violon ; mais la préparation de ces cordes exige beaucoup de temps ; on se sert aussi de la poudre de peau, mais ces poudres cèdent à l'eau des matières organiques solubles, ce qui vicie l'exactitude des résultats. Ces inconvénients n'existent pas avec la soie décreusée, qu'on obtient facilement, qui est homogène, régulière, inaltérable, et très maniable.

La soie présente encore un autre avantage : la coloration qu'elle a prise, après absorption, permet d'apprécier comparativement le degré de coloration du tannin, et cette indication est fort utile pour la teinture et la tannerie.

La soie décreusée est préparée en prenant, par exemple, 20 gr. de soie grège, qu'on traite par deux bains successifs de 500 cc. d'eau distillée tenant en suspension 50 gr. de savon blanc ; chaque bain doit agir pendant trente minutes à l'ébullition. En sortant du premier bain, la soie est essorée et tordue ; on la lave lorsqu'on la retire du deuxième bain.

La solution de permanganate dont se sert M. Vignon est préparée avec 3 gr. 164 par litre et vérifiée par l'acide oxalique ou le sulfate ferreux.

La solution d'indigo est faite en dissolvant dans 1 litre d'eau 20 gr. de carmin d'indigo surfin en pâte à 20 p. 100.

Mode opératoire. — Si l'on dose le tannin dans une matière riche, comme la noix de galle, on en prend 10 gr., qu'on épuise par l'eau distillée à 60 degrés ; on filtre et on complète 1000 cc.

Si la substance est moins riche (écorce de chêne, feuilles de sumac), on en prend 20 gr., qu'on traite de la même façon.

On procède alors au titrage de la solution d'indigo par le permanganate de potasse ; à cet effet, on en prend 50 cc , qu'on additionne de 1 litre d'eau distillée et de 10 cc. d'acide sulfurique pur, et on ajoute ensuite le permanganate avec une burette graduée, jusqu'à décoloration.

On titre ensuite le tannin en présence de l'indigo ; pour cela, on fait un mélange analogue au précédent, auquel on ajoute 50 cc. de la solution de tannin préparée comme il a été dit plus haut ; en déduisant du nombre de cc. de permanganate employé le nombre qui a servi précédemment pour le titrage de l'indigo seul, on a le nombre de cc. de permanganate qui a agi sur le tannin.

Il faut maintenant faire absorber le tannin par la soie ; on prend, dans un flacon à large col, bouché à l'émeri, 10 cc. de liqueur tannique, qu'on additionne de 90 cc. d'eau, et on ajoute dans le flacon 5 gr. de soie décreusée ; on maintient à l'étuve à 50 degrés pendant cinq heures, en agitant de temps en temps.

Après refroidissement, on titre à nouveau la liqueur qui baigne la soie au moyen du permanganate de potasse, en présence du carmin d'indigo ; on retranche le nombre de cc. trouvé de celui qu'avait donné le titrage avant l'absorption du tannin, et la différence *a*, multipliée par 100 et par 0.004110, donne la teneur pour 100 en tannin (compté en acide gallotannique) de l'échantillon analysé.

M. Vignon a comparé les résultats donnés par sa méthode avec ceux obtenus par les anciens procédés, tels que celui d'Aimé Girard (absorption par les cordes à violon et titrage au permanganate), celui du même chimiste (absorption par les cordes à violon et pesée des extraits), celui de Sisley (précipitation du tannin par l'acétate de zinc ammoniacal). Les chiffres que donne le procédé Vignon ont concordé avec ceux du procédé d'Aimé Girard ci-dessus mentionné (absorption par les cordes à violon et titrage au permanganate).

Recherches sur le phosphore urinaire. — M. JOLLY (*Comptes rendus*, 11 juillet 1898, p. 119). — En 1884, MM. Lépine et Aubert ont montré l'existence normale dans l'urine d'une petite quantité de phosphore à l'état *incomplètement oxydé*. Ils ont établi ce fait sur ce que, si l'on précipite par un grand excès de réactif tout l'acide phosphorique d'une urine, à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, et que, d'autre part, on évapore et calcine avec du nitrate de potasse les eaux-mères séparées du précipité par filtration, on obtient une nouvelle précipitation de phosphate ammoniaco-magnésien par un traitement approprié.

L'auteur a constaté qu'un grand nombre d'urines contiennent des matières azotées insensibles aux réactifs des albumines et des

peptones, mais précipitables par le tannin et les solutions aqueuses concentrées de bichlorure de mercure. Après avoir additionné ces urines d'une petite quantité d'aldéhyde formique et précipité la chaux par l'oxalate d'ammoniaque et la magnésie à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, la matière azotée a été précipitée après filtration, par un excès de solution de tannin, et l'on a lavé avec une solution de tannin formolée, tant que le nitrate d'urane décelait la présence de l'acide phosphorique. Le précipité a été redissous par l'acide acétique concentré, puis légèrement étendu d'eau et filtré. Le liquide, additionné de réactif molybdique, a donné un précipité de phosphomolybdate, qui a été recueilli sur un filtre, lavé avec AzO^3H et redissous dans l'eau ammoniacale, pour être de nouveau précipité par le réactif molybdique ; on a obtenu alors un précipité de phosphomolybdate bien caractérisé.

De ces recherches il paraît ressortir que le phosphore urinaire échappant aux méthodes de dosage de l'acide phosphorique n'est pas à l'état incomplètement oxydé, mais que c'est simplement de l'acide phosphorique combiné à des bases métalliques et intimement associé à des matières azotées, association qui a résisté à l'action des sucs digestifs et des oxydants intra-organiques.

X. R.

Réaction permettant de reconnaître la nature des vins blancs obtenus par décoloration des vins rouges à l'aide du noir animal. — M. A. BIMM (*Journ. de pharm. et de chimie*, juillet 1898, p. 9). — Indépendamment des essais relatifs à la modification qualitative et quantitative des éléments des vins blancs obtenus par décoloration des vins rouges, l'auteur a essayé une réaction fournie par un des éléments solubles du noir. Le réactif employé est la solution sulfurique de diphénylamine, préparée de la façon habituelle : 0 gr. 100 de ce corps, dissous dans 100 cc. de SO^4H^2 à 66°. Le réactif doit être incolore. Pour faire l'essai, on prend 2 cc. de réactif ; on les place dans une capsule en porcelaine et l'on ajoute 6 gouttes de vin en le faisant couler le long des parois, de manière que le liquide s'étende à la périphérie ; on constate une auréole bleue très nette.

Dans le but d'identifier le corps qui a fourni cette réaction, la solution obtenue par le lavage du noir a été essayée avec les différents réactifs des nitrates, qui ont tous donné des résultats positifs.

L'auteur doit continuer ses recherches, afin de déterminer la nature du produit soluble se comportant comme un nitrate et rechercher les modifications que subissent les vins rouges pendant leur traitement par le noir animal.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Nouveau procédé de dosage du bismuth. — MM. L. VANINO et F. TREUBERT (*Deutsch. Chemische Gesellsch. Ber.* 1898, p. 1303). — Lorsqu'on mélange une solution d'un sel de bismuth avec une solution de formol alcalinisée et que l'on chauffe en agitant constamment, le bismuth se trouve complètement précipité à l'état métallique. C'est sur cette réaction qu'est basé le nouveau procédé. On mélange la solution de bismuth légèrement acide avec le formol; on ajoute un fort excès de lessive de soude à 10 p. 100 et on chauffe au bain-marie en agitant, jusqu'à ce que la liqueur surnageante soit bien claire après repos, et finalement on chauffe plus fort, à feu nu, en renouvelant à la fois l'addition de formaldéhyde et de soude. On décante et on lave; on réunit le métal précipité dans un petit filtre taré; on lave à l'alcool absolu ; on sèche à 105 degrés et on pèse. Quelquefois, notamment par un chauffage trop prolongé à feu nu, il peut se produire une coloration jaune, mais cela est sans la moindre influence sur le résultat.

Les résultats comparatifs de six analyses effectuées par les auteurs démontrent la parfaite exactitude de la méthode.

C. F.

Dosage volumétrique du sulfure d'antimoine. — M. HANUS (*Pharm. Zeit.*, 1898, p. 88). — Le sulfure d'antimoine précipité ne peut pas être titré directement par le permanganate de potasse, parce que, suivant les conditions d'expérience, il en absorbe des quantités très variables. Le dosage volumétrique peut cependant s'effectuer de la manière suivante : Le sulfure d'antimoine précipité (0 gr. 2 à 0 gr. 3) est filtré, lavé, détaché du filtre aussi complètement que possible et porté à l'ébullition en présence du filtre avec une solution de sulfate ferrique (6 parties de $(SO^4)^3Fe^2$ pour une partie de sulfure d'antimoine. On fait bouillir 15 minutes. La réaction est la suivante :

$$Sb^2S^3 + 5Fe^2(SO^4)^3 + 8H^2O = 2H^3SbO^4 + 10FeSO^4 + 5SO^4H^2$$

On acidifie ensuite fortement par SO^4H^2 (15 gr. de SO^4H^2 par gr. de sulfate ferrique employé) ; on refroidit rapidement à 25 degrés et on titre au permanganate à 1 gr. ou 1 gr. 5 par litre. Le calcul se fait d'après l'équation ci-dessus.

Ce procédé donne des résultats exacts à 0,26 — 0,30 p. 100.

C. F.

Dosage volumétrique du sulfure d'arsenic et du sulfure de bismuth. — M. J. HANUS (*Zeit. f. anorg. Chemie*, 1898 p. 111). — L'auteur applique aux sulfures d'arsenic et

de bismuth le procédé décrit ci-dessus. Le sulfate ferrique est employé comme agent oxydant ; on le titre par le permanganate de potasse avant et après son action sur le sulfure métallique, puis on effectue le calcul. Le procédé est applicable à d'autres sulfures.

Pour le sulfure d'arsenic l'équation est la suivante :

$$As^2S^3 + 5Fe^2(SO^4)^3 + 8H^2O = 2H^3AsO^4 + 10FeSO^4 + 5SO^4H^2 + S^3$$

Pour le sulfure de bismuth :

$$Bi^2S^3 + 3Fe^2(SO^4)^3 = Bi^2(SO^4)^3 + 6FeSO^4 + S^3$$

Le mode opératoire pour le dosage est le même que pour le titrage du sulfure d'antimoine. C. F.

Iodure double de potassium et de plomb, réactif de l'eau (*Pharmaceutical Journal*, 1898, p. 545). — L'iodure double de potassium et de plomb se prépare en ajoutant, à une solution de 1 gr. de nitrate de plomb dans 10 gr. d'eau distillée, une solution saturée d'iodure de potassium, jusqu'à dissolution du précipité ; il se dépose dans la liqueur des cristaux blancs, qu'on lave avec l'alcool absolu, afin de leur enlever l'excès d'iodure qu'ils peuvent contenir. Ce sel double est conservé dans un flacon renfermant du chlorure de calcium desséché. L'humidité de l'air suffit pour lui faire prendre une coloration jaune. Les plus petites quantités d'eau peuvent être décelées par l'iodure double de potassium et de plomb, qui devient jaune.

Réaction microbiologique de l'arsenic. — M. GOSIO (*Rundschau*, 1898, p. 409). — La recherche de l'arsenic, pour être très précise par l'appareil de Marsh, n'en est pas moins longue et très délicate, car souvent on est en présence d'un grand excès de matières organiques, qu'il faut décomposer, et tous les réactifs doivent être soigneusement vérifiés. Le procédé employé par M. Gosio est basé sur l'action de certains champignons microscopiques, spécialement le *Penicillium brevicaule*, qui ont la propriété d'attaquer les composés d'arsenic, même les plus stables, et de les dédoubler en une partie solide sans intérêt dans le cas présent et en arséniure d'hydrogène volatil, lequel peut être reconnu sans difficulté, soit à son odeur pénétrante et caractéristique, soit par un papier réactif. Le procédé est simple : 5 gr. de substance sont divisés en petits morceaux, mélangés à 10 gr. de pomme de terre et à une quantité suffisante d'eau, le tout broyé ensemble, puis stérilisé. On ensemence ensuite ce bouillon de culture avec les spores du champignon précité, à la température de 32 degrés ; au bout de 12 à 24 heures, la présence de l'arsenic est manifeste à l'odeur, ainsi qu'au papier de nitrate d'argent. C. F.

Dosage volumétrique de l'acide phosphorique. — M. A. HEDEBRAND (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1898, p. 217). — Le titrage de l'acide phosphorique se fait sur le phosphate ammoniaco-magnésien. Ce dernier est lavé au préalable à l'alcool méthylique ou éthylique, pour éliminer l'ammoniaque libre qu'il peut contenir. Ce lavage n'entraîne que des traces infimes d'acide phosphorique. On dissout ensuite le phosphate dans HCl N/5. Comme indicateur, on emploie l'acide carminique, qui donne avec les acides minéraux une solution brun-jaune, virant au violet par les alcalis. Dans les solutions d'acide phosphorique pur, le changement de teinte est un peu moins net, mais un œil exercé le saisit facilement. Le virage a lieu, dans ces solutions, quand un atome d'hydrogène est remplacé par un métal. Dans ce cas, 2 molécules de soude correspondent à 1 molécule d'acide phosphorique, alors que, dans le titrage du phosphate ammoniaco-magnésien en solution chlorhydrique, 4 molécules de soude correspondent à 1 molécule d'acide phosphorique.

Pour doser ce dernier dans les engrais, on rassemble le précipité ammoniaco-magnésien sur un filtre, sans se préoccuper de détacher du verre les parcelles du sel double qui y adhèrent fortement. On lave le vase et le précipité avec de l'eau à 2 1/2 p. 100 d'ammoniaque, puis, avec environ 30 cc. d'alcool à 96°, et, à l'aide de la fiole à jet, on fait repasser le précipité encore imprégné d'alcool dans le même vase, ce qui se fait facilement et sans perte. On dissout dans un léger excès d'HCl N/5, on ajoute 5 à 10 gouttes de solution carminique et l'on titre goutte à goutte avec une solution de soude N/5, jusqu'à apparition de la teinte violette.

F. S.

Recherche de la dextrine, de la gélatine et de la gomme dans l'albumine. — M. V. A. BONNEMA (*Pharm. Centrh.* 1898, p. 424). — Environ 10 gr. de l'albumine à examiner sont pulvérisés et dissous dans une quantité suffisante d'eau tiède, puis portés à l'ébullition à feu nu, en agitant constamment. Après quelques minutes d'ébullition, lorsque l'albumine est complètement coagulée, on filtre, et, dans le filtrat, on s'assure de l'absence d'albumine au moyen d'AzO^3H ; s'il restait de l'albumine en dissolution, il faudrait faire bouillir plus longtemps. Après la filtration, on laisse reposer le filtrat à la température ordinaire pendant 24 heures. S'il y a de la gélatine, même à la dose de 2 p. 100 on obtient une masse coagulée gélatineuse caractéristique. Une autre portion du filtrat est additionnée d'alcool à 90° : s'il se produit un fort trouble, c'est qu'il y a soit de la gélatine, soit de la dextrine ou de la gomme. En ajoutant AzO^3H, le trouble disparait s'il s'agit de gélatine. Avec l'albumine pure, il se produit aussi, par l'alcool, un trouble qui disparaît, mais il est très léger.

Lorsque le trouble ne disparaît pas par AzO^3H, c'est qu'on est en présence de dextrine ou de gomme.

Pour rechercher la dextrine, on essaye le filtrat avec la solution d'iode ioduré.

Une coloration rougeâtre indique la dextrine.

Mais comme toutes les dextrines ne donnent pas cette coloration, on peut essayer la réduction de la liqueur de Fehling. Le sous-acétate de plomb ne donne pas de précipité avec la solution de dextrine, mais, si l'on ajoute de l'ammoniaque, il se produit un précipité. En l'absence de dextrine, mais en présence de gomme, il se produit directement un précipité, sans addition d'ammoniaque, par l'acétate basique de plomb.

C. F.

Recherche des antiseptiques dans le beurre (*Pharmaceutische Zeit.*, 1898, p. 338). — Voici les méthodes officielles préconisées par le « Bundesrath » :

Acide borique. — 10 gr. de beurre sont saponifiés par la lessive alcoolique de potasse, dans une capsule de platine ; le savon est évaporé à sec, puis calciné. Les cendres sont reprises par HCl. La solution chlorhydrique sert à imbiber une bande de papier de curcuma, que l'on dessèche ensuite à 100 degrés, à l'étuve, sur un verre de montre. L'acide borique, s'il en existe, donne, sur le papier de curcuma, une coloration rouge qui, par une goutte de solution étendue de carbonate de soude, passe au bleu.

Acide salicylique. — On verse dans un tube à essai 4 cc. d'alcool à 20° et 2 ou 3 gouttes de perchlorure de fer très étendu. Puis on ajoute environ 2 cc. de beurre et on agite fortement en bouchant avec le pouce ; on observe la coloration violette produite par l'acide salicylique.

Formaldéhyde. — 50 gr. de beurre sont placés dans un ballon de 250 cc. avec 50 cc. d'eau et distillés. On recueille les 25 premiers cc.; 10 cc. de ceux-ci sont mélangés à 2 gouttes de nitrate d'argent ammoniacal ; au bout de plusieurs heures, on a dans le tube un trouble noirâtre s'il y a du formol. — La solution ammoniacale de nitrate d'argent que l'on emploie se prépare en dissolvant 1 gr. de nitrate d'argent dans 30 cc. d'eau, et alcalinisant par l'ammoniaque jusqu'à redissolution du précipité d'oxyde d'argent tout d'abord formé. On complète enfin à 50 cc.

C. F.

Réaction différentielle du lait de femme et du lait de vache. — M. UMIKOFF (*Jahrb. f. Kinderhelk.*). — La réaction employée par M. Umikoff pour différencier le lait de femme de celui de vache consiste à ajouter à 5 cc. de lait une goutte d'une solution d'ammoniaque au dixième ; il se produit,

avec le lait de femme, une teinte rouge-violette, que ne donne pas le lait de vache.

La coloration apparaît plus rapidement lorsqu'on chauffe le mélange.

Le lait conservé depuis plusieurs jours se comporte comme le lait fraîchement recueilli.

L'addition au lait du chlorure de sodium, du carbonate ou du bicarbonate de soude, du sulfate de soude, n'exerce aucune influence sur l'apparition de la coloration ; le chlorure d'ammonium empêche cette coloration.

Si le lait est acidifié, la réaction se produit après qu'on a ajouté de l'ammoniaque en quantité suffisante pour saturer l'acide.

L'alcool peut empêcher la réaction de se produire, mais seulement si l'on additionnne le lait de trois fois son volume de ce liquide. L'éther et le chloroforme s'opposent à la réaction dès qu'on les ajoute dans des proportions dépassant le volume du lait.

Recherche spectroscopique du sang. — (*Correspondenzblatt f. Schweiz Aertze*, 1898, p. 373). — Lorsqu'on ne peut effectuer la recherche du sang par la réaction des cristaux d'hémine, ce qui se produit lorsqu'il a été altéré profondément par la chaleur ou par la putréfaction, on peut employer le procédé suivant :

Les taches de sang sont portées à l'ébullition pendant un instant avec un mélange d'alcool et de phénol anhydre. Le liquide brun obtenu donne alors les bandes caractéristiques de l'hématine en solution acide. Par traitement de la solution phéniquée de sang par l'ammoniaque et le sulfhydrate d'ammoniaque, on peut observer également, comme confirmation, le spectre de l'hématine réduite ou de l'hémochromogène. Cette solution, bouillie avec un petit fragment de fer et un peu d'HCl, donne, en outre, le spectre de l'hématoporphyrine. Ces deux derniers spectres sont encore reconnaissables dans les solutions très étendues.

C. F.

Différenciation de la soie artificielle et de la soie naturelle. — M. HERMANN (*Rundschau*, 1898, p. 325). — *a*) La soie artificielle se dissout dans les alcalis avec coloration jaune, tandis que la soie naturelle se dissout sans coloration.

b) La soie artificielle est insoluble dans une solution de cuivre alcalinisée renfermant de la glycérine, (10 gr. de sulfate de cuivre, 100 gr. d'eau, 5 gr. de glycérine, alcali jusqu'à redissolution du précipité d'oxyde). La soie naturelle est soluble à la température ordinaire dans ce même réactif. De là un procédé qualitatif et même quantitatif pour la séparation et le dosage de ces deux soies mélangées.

c) La soie artificielle donne, avec la diphénylamine et la brucine, la réaction de l'acide nitrique ; la soie naturelle ne donne rien de semblable. C. F.

Différenciation du gaïacol et de la créosote au moyen des aldéhydes formique et acétique. — M. D. VITALI (*Pharm. Post*, 1898, p. 305). — Lorsqu'on mélange dans une capsule de porcelaine une goutte de solution de formol au millième avec une goutte de solution aqueuse de gaïacol et qu'on ajoute goutte à goutte, au moyen d'une pipette, 1 cc. de SO^4H^2 concentré, il se produit une coloration violette, qui gagne peu à peu toute la masse. Dans les mêmes conditions, la créosote donne également une coloration violette, mais avec une nuance rouge carmin ; puis on observe un fort trouble, et il se sépare bientôt des flocons rouge carmin. Au contraire, le gaïacol reste limpide et ne donne lieu à aucune séparation de flocons.

Lorsqu'on emploie l'acétaldéhyde à la place du formol, on obtient, avec la créosote, une coloration rouge cramoisi.

C. F.

Huile de noix de Paradis. — M. DE NÉGRI (*Giornale di farmacia de Trieste*, 1898, p. 167). — Le *Lecythis zabucajo* (Myrtacées) produit un fruit vendu sous le nom de *Noix de Paradis*, pour le distinguer de la *Noix du Para* ou du *Brésil*, qui provient du *Bertholetia excelsa*.

L'amande est comestible, de saveur exquise et cède à la ligroïne environ 50 p. 100 d'une huile fluide, limpide, brillante, incolore ou à peine colorée en jaune, inodore et insipide, mais rancissant facilement. Cette huile commence à se troubler à 12 degrés et se solidifie à 8 degrés. Elle est soluble dans l'éther, le chloroforme et la benzine, insoluble dans l'alcool absolu à froid, à peine soluble à chaud, insoluble dans l'acide acétique à froid, soluble dans son volume de cet acide bouillant.

	Huiles de Noix du Brésil.	Huiles de Noix de Paradis.
Densité à 15 degrés.	0.918	0.895
Point de congélation	0 degré.	4 degrés.
— de fusion des acides gras.	28 degrés 5	37 degrés 6.
— de solidification des acides gras	—	28 degrés 5.
Indice de saponification . . .	193 36	173.63
— d'iode.	106.22	71.64
— — des acides gras .	106.04	72.33
Acidité p. 100 en acide oléique.	1.433	3.19
Indice d'acétyle.		44.08
— de réfraction	61.3	61.5

A. D.

BIBLIOGRAPHIE

Précis de chimie analytique, par G. Denigès, professeur à la Faculté de médecine et de pharmacie de Bordeaux, 1 vol. de 791 p. (Storck, éditeur, 78, rue de l'Hôtel de Ville, à Lyon). Prix : 6 fr.— Dans un précis de l'ordre de celui que nous présentons aujourd'hui au public, il n'était pas possible de songer, même à ébaucher la description des innombrables méthodes usitées en analyse chimique. Il fallait, avant tout, tout en donnant une vue d'ensemble de la science analytique, développer largement certains points d'une importance capitale, formant la base de l'instruction chimique pratique.

L'excellent Précis de M. G. Denigès, destiné, dans les vues de l'auteur, aux seuls pharmaciens, considérés comme auxiliaires obligés du médecin, de l'hygiéniste, de l'agronome, est, à notre avis, susceptible de rendre de grands services à une classe bien plus nombreuse de travailleurs.

La caractéristique de ce livre est le développement considérable donné par M. Denigès aux méthodes générales de dosage par les liqueurs titrées, qui, au sens de l'auteur, et c'est aussi notre façon de voir, doivent constituer le fond de l'éducation chimique de tout analyste et surtout des chimistes industriels et des pharmaciens.

C'est, d'ailleurs, une partie dans laquelle M. Denigès excelle, et tous nos lecteurs connaissent ses travaux nombreux et intéressants sur cette partie de la chimie analytique. Regrettons seulement qu'il n'ait pas pu lui donner un plus grand développement encore.

L'auteur a cru devoir, en analyse, aux caractères des corps minéraux et de quelques acides organiques, auxquels on se borne généralement dans les manuels, ajouter quelques-unes des réactions les plus sûres des principaux composés de la chimie du carbone. C'est une excellente innovation, dont nous félicitons M. Denigès et qui ne contribue pas peu à donner de l'intérêt à son livre.

Ce dont nous le félicitons aussi, c'est d'avoir fait œuvre personnelle, en écrivant un ouvrage où la partie originale tient une place importante et où les lecteurs trouveront, par suite, de nombreuses et utiles choses à apprendre.

Guide pratique pour l'analyse de l'eau, par le Dr W. Ohlmuller, professeur d'hygiène à l'Université de Berlin, traduit d'après la deuxième édition allemande, par le Dr L. Gautier ; 1 vol. de 296 pages, 77 figures dans le texte et 1 planche (Librairie polytechnique, Baudry et Cie, 15, rue des Saints-Pères). Prix : 10 fr. — On a toujours accordé, et avec raison, une grande importance à la pureté d'une eau potable ; aussi, a-t-on toujours cherché à se rendre compte de cette pureté. Avant la connaissance, que nous avons maintenant, du mode de propagation des germes et de l'évolution des maladies infectieuses, l'examen chimique et physique des eaux était seul employé. Mais aujourd'hui, à cet examen, est venu se joindre l'examen bactériologique, venant compléter d'une manière heureuse l'analyse chimique.

Le livre du Dr Ohlmüller donne, tant au point de vue de l'analyse chi-

mique qu'au point de vue bactériologique, une description concise, claire, pratique, des méthodes actuellement employées pour l'appréciation de la valeur d'une eau.

Ces méthodes sont exposées de telle façon qu'elles peuvent être appliquées par les personnes les moins exercées. Le livre s'adresse donc non seulement aux chimistes et bactériologistes, mais encore aux médecins, aux pharmaciens et aux étudiants.

Nous ne doutons pas que le *Guide pratique pour l'analyse de l'eau* ne reçoive en France un accueil aussi flatteur que celui dont il a été l'objet en Allemagne.

Manuel pratique du teinturier. Matières colorantes, par J. Hummel, directeur du collège de teinture de Leeds, édition française par *F. Dommer*, professeur à l'Ecole de physique et de chimie de la ville de Paris et à l'Ecole des hautes études commerciales, 1 vol. in-16, de 550 pages avec 80 figures. Prix : 7 fr. 50 (Librairie Tignol, éditeur, 53 *bis*, quai des Grands-Augustins). — Le traité de la teinture des tissus de M. J. Hummel est le livre classique des teinturiers anglais. Nous devons féliciter M. F. Dommer d'avoir eu la pensée de faire, pour la France, ce qui avait été fait pour l'Allemagne, l'Italie, le Japon et de nous donner une édition française de cet excellent ouvrage.

Cette traduction a été faite d'après une nouvelle édition du traité parue dans *Technical Educator*.

Dans cet ouvrage, le praticien trouvera, à côté de la théorie, la pratique raisonnée des opérations de la teinture, ainsi qu'une étude très complète des matières colorantes considérées au point de vue de leurs applications.

L'auteur étudie d'abord les divers cotons, le lin, le jute, la ramie, la laine, la soie, etc., et l'actiondes divers agents sur ces fibres. Il passe ensuite aux diverses opérations précédant la teinture : le blanchiment du coton, celui du lin, le dégraissage de la laine, le décreusage de la soie. Il consacre un chapitre spécial à l'étude des eaux et des divers moyens employés pour leur épuration. Cette question, on le sait, est de la plus haute importance en teinture.

La théorie de la teinture fait l'objet du chapitre X ; puis vient l'étude si intéressante des mordants d'alumine, de fer, de chrome, d'étain, de cuivre, etc., suivie de la description des méthodes et appareils usités en teinture.

Le reste du volume est consacré à l'étude des matières colorantes et de leurs applications aux diverses fibres. Les colorants artificiels occupent naturellement la plus grande place.

L'auteur termine en donnant les procédés usités pour les essais de teinture et la détermination de la valeur des couleurs.

L'ouvrage est bien compris, très étudié, complet et pratique. Il rendra les plus grands services au teinturier praticien et au chimiste.

Edité par la maison Bernard Tignol, il est un des meilleurs parmi les nombreux et excellents volumes de la si intéressante collection : *Bibliothèque des actualités industrielles,* et nous n'hésitons pas à lui prédire un grand succès.

L. Geschwind.

Animal Fats and Oils, par Louis-Edgar ANDÈS, chez Scoot et Greenvood, à Londres. — Le nouveau volume sur les graisses et huiles animales, qui vient de paraître en anglais, traduit de l'allemand par Ch. Salter, complète le traité des graisses et huiles végétales du même auteur.

Ce livre débute par quelques données statistiques sur l'importation et l'exportation des huiles et graisses animales des divers pays, qui sont suivies de renseignements sur la provenance, l'origine et la constitution des matières grasses étudiées dans cet ouvrage.

L'exposé des procédés et appareils en usage pour le traitement industriel des suifs, graisses d'os, oléo-magarines, beurres, saindoux, etc. comporte plusieurs chapitres importants, illustrés de nombreuses figures. L'auteur étudie ensuite les matières grasses qui intéressent le tanneur, telles que les huiles de poissons, le dégras, puis la lanoline, ce curieux dérivé du suint, qui a pris, en ces dernières années, une place importante.

L'ouvrage de M. Andès est appelé à rendre des services sérieux, autant à l'industriel traitant les produits, qu'aux consommateurs qui en assurent l'écoulement, tels que fabricants de bougies et de savons, tanneurs, etc. Le chimiste y trouvera également des renseignements intéressants pour l'examen pratique des graisses et huiles animales.

FERDINAND JEAN.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Liste des brevets d'invention relatifs à la chimie, demandés en France du 24 mars 1897 au 19 avril 1898 (1).

277.139. — 19 avril 1898. — **Sorel.** — Production directe du sulfate de cuivre aux dépens du cuivre métallique ou du cuivre oxydé.

277.141. — 19 avril 1898. — **Société G. Laureau fils et Cie.** — Procédé de conservation et de traitement du goëmon en vue de l'extraction de l'iode et du produit gélatineux appelé : Fucose, servant à l'imperméabilisation des tissus, du papier, du bois, des cuirs, etc., préparés à cet effet.

(1) Communication de MM. Marillier et Robelet, Office international pour l'obtention des brevets d'invention en France et à l'étranger, 42, boulevard Bonne-Nouvelle, Paris.

Erratum. — Dans le numéro d'août, page 253, 3e paragraphe, 7e ligne, lire : « *et ne va pas au-delà de 0, 3 p. 100* », au lieu de : « *et ne va pas au-delà de 0.03 p. 100.* »

Demandes et Offres On demande à acquérir un laboratoire de chimie industrielle et commerciale. — Adresser les offres au *Bureau du Journal*, 45, rue Turenne.

Le Gérant : C. CRINON.

Laval. — Imp. Parisienne L. BARNÉOUD & Cie.

TRAVAUX ORIGINAUX

Sur le dosage de l'acide phosphorique

Par M. Henri Lasne

Dans un article de M. Léo Vignon, paru récemment aux *Comptes rendus* (t. CXXVI, p. 1522) (1), cet auteur signale les divergences obtenues en précipitant séparément les solutions d'un superphosphate traité d'abord par l'eau, puis par le citrate d'ammoniaque, ou bien en réunissant préalablement les deux liqueurs. Le total des deux premiers nombres serait toujours plus faible que le troisième, et cela dans une mesure considérable. Un pareil résultat serait de nature à jeter le doute dans l'exactitude du dosage de l'acide phosphorique par précipitation en présence du citrate d'ammoniaque, alors que, d'après mon expérience, je ne crois pas qu'il existe de dosage plus exact et moins sujet aux incertitudes, quand il est bien pratiqué. On fait chaque jour, dans mon laboratoire, un grand nombre de dosages d'acide phosphorique dans les superphosphates, en séparant souvent les résultats, et jamais rien de pareil n'a été observé.

Voici, d'ailleurs, quelques expériences faites depuis la publication de l'article de M. Léo Vignon, en vue de confirmer d'une manière spéciale les observations qui viennent d'être présentées.

I Superphosphate minéral obtenu d'un phosphate de la Somme.

II Superphosphate d'os dégélatinés.

III Superphosphate d'os verts.

Sur 1 gr. de superphosphate :	Poids de pyrophosphate		
	I.	II.	III.
Soluble dans l'eau.	0,2622	0,1186	0,1320
Insoluble dans l'eau, mais soluble dans le citrate	0,0089	0,1369	0,0400
Total de ces deux chiffres.	0,2711	0,2555	0,1720
Sur les deux solutions réunies.	0,2715	0,2570	0,1732

Les différences, on le voit, atteignent à peine le milligramme, c'est-à-dire qu'elles sont de l'ordre des erreurs d'observation, les expériences étant faites à dessein, dans les mêmes conditions que les dosages de pratique courante, et sans précautions spéciales.

(1) Voyez *Annales de chimie analytique*, 1898, p. 227.

Les précipitations sont toujours effectuées le soir, et la filtration a lieu le lendemain matin, après un repos de quinze à seize heures. J'ai. en effet. montré (*Bull. Soc. chim.* 3e série, t. XVII, p. 823) que la précipitation était, en général, complète au bout de trois à quatre heures de repos, ou de quinze minutes d'agitation mécanique, mais que, dans ces conditions, il restait dans le précipité une petite quantité de phosphate trimagnésique, qui disparaît complètement après seize heures de contact en présence du citrate d'ammoniaque.

J'ai également montré (*loc. cit.*) que la précipitation est intégrale et qu'elle n'est pas influencée par les substances qui accompagnent ordinairement l'acide phosphorique, sauf la silice et le fluor, qu'il faut préalablement éliminer. Mais il arrive heureusement que la silice et le fluor n'entrent pas en solution dans les superphosphates, sans quoi le dosage se compliquerait.

En résumé, le phosphate amoniaco-magnésien est *complètement* insoluble dans une liqueur contenant le tiers de son volume d'ammoniaque à 22°.

Afin de le démontrer une fois de plus, j'ai fait, avec le plus grand soin. l'expérience suivante, qui a pour but de reconnaître si de très petites quantités d'acide phosphorique peuvent être précipitées à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien :

I. On a dissous 3 gr. 5 de phosphate d'ammoniaque dans 100 cc.

II. Avec 10 cc. de la liqueur I on a fait 100 cc.

III. Avec 10 cc. de la liqueur II on a fait 100 cc.

IV. Avec 10 cc. de la liqueur III on a fait 100 cc.

10 cc. de chacune de ces liqueurs ont été prélevés et précipités dans les conditions habituelles, soit :

40 cc. d'eau (pour ramener au volume habituel) ;

25 cc. de citrate d'ammoniaque à 400 gr. d'acide citrique par litre ;

60 cc. d'ammoniaque à 20° ;

20 cc. de chlorure de magnésium ammoniacal à 20 gr. de magnésie par litre.

Si l'on ajoute les eaux de lavage du précipité, on arrive à un volume total voisin de 200 cc. Après calcination, pour transformer en pyrophosphate, on a obtenu les poids suivants :

I	II	III	IV
0,3159	0,0317	0,0034	0,0003

soit en acide phosphorique

0,2021	0,0203	0,0021	0,0002

Avec une approximation tout à fait satisfaisante, j'ai donc obtenu, jusqu'au plus petit chiffre, la proportionnalité suivante :

1000 : 100 : 10 : 1

Je m'attacherai surtout à l'expérience IV. Le vase où a eu lieu la précipitation, après avoir été vidé et égoutté, montre un léger dépoli, provenant des cristaux de phosphate ammoniaco-magnésien. Après pesée, le précipité a été redissous, et la présence de l'acide phosphorique constatée par le nitromolybdate d'ammoniaque. D'où il résulte qu'un milligramme d'acide phosphorique par litre est intégralement précipité à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. Il n'y a donc pas lieu de craindre que la précipitation de dissolutions très pauvres soit incomplète ; si elle ne se produit pas immédiatement d'une façon apparente, il suffit d'abandonner le liquide, après agitation, du soir au lendemain matin, pour que tout l'acide phosphorique soit précipité.

Influence du citrate et du chlorhydrate d'ammoniaque sur la coagulation de l'albumine

Par M. Halphen.

On sait que la coagulation de l'albumine par la chaleur seule ne réussit pas dans les liqueurs étendues, et son dosage en solution acide présente des inconvénients, dus à la difficulté de la filtration, qui s'accentue par le refroidissement des liqueurs.

Les expériences de M. A. Gautier ont établi que l'albumine de l'œuf et du plasma est une combinaison saline, dans laquelle l'albumine joue le rôle d'acide bibasique uni à la soude et à la chaux. Au moment de la coagulation, cette substance subit une véritable dissociation, qui se traduit par la mise en liberté de la soude. Or, comme il est démontré que les carbonates de potasse et de soude retardent la coagulation de l'albumine par la chaleur, on est fondé à supposer que la présence d'alcalis, tels que la soude et la potasse, doit être évitée. Au contraire, l'addition de sels, tels que les chlorures de calcium et de baryum, est favorable, attendu que, comme l'a montré le même savant, la soude libre se transforme en carbonate sous l'influence de l'acide carbonique dissous dans les liquides, lequel carbonate, réagissant sur les sels de chaux ou de baryte, se transforme en sel neutre avec production de carbonate de chaux ou de baryte, et l'expérience a montré qu'en opérant ainsi, on obtenait une coagulation complète.

Or, on pouvait se demander si ces additions de sels de calcium ou de baryum n'intervenaient pas en partie par leur action sur les phosphates que renferment toujours les albumines.

Dans ce but, nous avons songé à additionner de citrate d'ammoniaque les liquides albumineux, et nous avons pu constater que cette addition avait trois avantages :

1° La coagulation se fait en flocons, qui nagent dans la masse ou se réunissent en magma compact suivant les conditions ; elle s'effectue même en liqueur étendue.

2° Les liquides ainsi privés d'albumine filtrent avec une extrême rapidité, même sur des filtres doubles, à chaud comme à froid.

3° La précipitation est complète aussi bien en solution concentrée qu'en solution étendue.

En substituant le chlorhydrate d'ammoniaque au citrate, on a observé également la précipitation en liqueur étendue, la facilité de filtration et l'intégrité de la séparation.

Ainsi une solution aqueuse d'albumine d'œuf a été filtrée :

1° 4 cc. de cette solution ont été placés dans un tube à essais, additionnés de 5 cc. d'une solution de citrate d'ammoniaque à 10 p. 100 et portés à l'ébullition. Le précipité, recueilli sur filtre double taré, pesait 0,117. La filtration et le lavage ont duré cinq minutes.

2° 1 cc. de la solution albumineuse a été étendu avec 150 cc. d'eau, additionné de 5 cc. de citrate d'ammoniaque à 10 p. 100, porté à l'ébullition et jeté sur un filtre taré. Le précipité pesait 0,029. La filtration était aussi rapide que précédemment.

3° 1 cc. de la solution albumineuse, étendu avec 150 cc. d'eau et porté à l'ébullition, est devenu opalescent. Le liquide a très bien filtré, sans abandonner aucune substance solide. Le filtratum a été additionné de 5 cc. de citrate d'ammoniaque à 10 p. 100, porté à l'ébullition et filtré. L'opération a été très rapide et a fourni 0,028 d'albumine coagulée.

Enfin, le même procédé a été employé avec un égal succès pour coaguler l'albumine dans une pepsine et dans l'urine.

Des observations précédentes on peut conclure :

1° Que les sels ammoniacaux, tels que le chlorhydrate et le citrate d'ammoniaque, favorisent la séparation de l'albumine.

2° Que l'action du citrate n'est pas due à son influence sur les phosphates, en tant que corps agissant par l'acide citrique ;

3° Que la soude qui se libère au moment de la coagulation déplace l'alcali du sel d'ammoniaque, créant ainsi un milieu plus favorable à la coagulation ;

4° Que la coagulation de l'albumine est complète en présence du citrate d'ammoniaque ou d'autres sels ammoniacaux, la pro-

portion de ceux-ci ne paraissant pas modifier les résultats dans les limites que nous avons examinées.

5° Que les opérations faites en vue du dosage de l'albumine gagnent en exactitude et sont beaucoup moins pénibles, lorsque l'on fait intervenir des sels ammoniacaux.

Dosage colorimétrique du sucre inverti

Par M. D. Sidersky.

La question relative au dosage du sucre inverti n'a fait aucun progrès depuis une dizaine d'années, bien que son importance aille toujours en croissant avec le progrès de la sucrerie coloniale. On fait toujours usage du procédé volumétrique de Violette, basé sur la décoloration du liquide réduit, procédé très rapide, mais inexact et incommode.

La raison en est très simple, c'est que : parmi les divers procédés proposés, que nous avons décrits dans nos deux mémoires de 1886 et 1888 (1), le procédé gravimétrique est le seul qui réalise toutes les conditions d'exactitude, en rendant constants la concentration du liquide sucré, l'excès du liquide cuivrique, la quantité de sucre cristallisable présent et la durée de l'ébullition, conditions difficiles à réaliser ensemble dans tout autre procédé.

C'est, en effet, le procédé gravimétrique de *Meissl-Herzfeld*, qui est usité, en Allemagne, pour doser le glucose dans les sucres roux et les mélasses ; mais ce procédé est trop long et trop délicat pour être appliqué dans les essais industriels, et les divers procédés volumétriques, plus ou moins rapides, ne permettent pas de réaliser toutes les conditions énoncées plus haut, nécessaires pour assurer la relation entre le poids du cuivre précipité et celui du sucre inverti à doser.

Ces considérations nous ont engagé à rechercher un nouveau mode de dosage rapide et exact du sucre inverti, dont le terme final soit très précis. Nous allons en donner le modus operandi avant même d'en exposer le principe scientifique.

On opère sur le liquide résultant de l'essai saccharimétrique. Avec une pipette spéciale, on prélève *deux fois* le volume de 24 cc. 6 (2) correspondant à 4 grammes de sucre (si l'essai est

(1) Sidersky. 1° *Étude sur le dosage de l'incristallisable* (*Bulletin de l'Association des Chimistes*, juillet 1886, t. IV, p. 177-178). — 2° *Nouvelle étude sur la même question* (*Même Bulletin*, septembre-octobre 1888, t. VI, p. 233-240).

(2) Il est aisé de fabriquer soi-même cette pipette spéciale, avec celle de 25 cc., en y ajoutant un petit trait supplémentaire. Ceux qui font usage d'un saccharimètre allemand emploieront une pipette spéciale de 15 cc. 1/2, également facile à confectionner avec celle de 15 cc. que l'on trouve dans le commerce.

fait avec un saccharimètre à graduation française), que l'on place dans deux petits ballons de 100 cc. chacun, et qu'on additionne de 5 cc. de liqueur de Fehling titrée d'une certaine façon. L'un de ces ballons est porté à l'ébullition, que l'on maintient *exactement* durant trois minutes ; on y ajoute aussitôt environ 50 cc. d'eau distillée froide ; on agite et on plonge le ballon dans un bain d'eau froide, afin de le ramener le plus rapidement possible à la température ambiante. Pendant ce temps, on ajoute de l'eau dans le second ballon, contenant exactement les mêmes quantités respectives de sucre et de liqueur cuivrique, sans avoir subi l'ébullition, et, par acquit de conscience, on l'immerge également dans l'eau froide, afin que les deux ballons aient la même température. Après avoir retiré les ballons, on les complète au volume de 100 cc. et on les filtre tous deux.

On a donc deux liquides égaux au point de vue du sucre, etc., mais contenant des quantités inégales de cuivre, l'un d'eux ayant subi une réduction partielle par suite de l'ébullition, tandis que l'autre renferme encore la quantité normale mise en expérience. Il suffit alors de comparer, avec un bon colorimètre, la couleur verte des deux liquides, afin de calculer l'excès de cuivre restant après ébullition.

Cet essai colorimétrique, très exact lorsqu'on a affaire aux sucres peu colorés, est moins certain avec des produits colorés où le rouge domine. On prend alors les deux liquides à comparer et on les additionne de 10 p. 100 d'ammoniaque, qui les colore en bleu ; ou bien on y ajoute un volume déterminé d'acide acétique, jusqu'à réaction franchement acide, quelques gouttes de ferrocyanure de potassium et une quantité suffisante d'eau pour ramener chacun des deux liquides au double du volume primitif, et l'on a la coloration rouge. On compare alors les deux liquides, bleu ou rouge, dans le colorimètre, et on note soigneusement les hauteurs respectives des colonnes observées, qui sont en proportion inverse de la teneur en cuivre.

Soit a la hauteur de la colonne de liquide réduit et b la hauteur du liquide non réduit ; le titre de la liqueur de Fehling étant tel que 5 cc. correspondent à 25 milligrammes de glucose. On a : $\frac{x}{0,025} = \frac{b}{a}$; d'où $x = 0,025 \frac{b}{a}$ = l'excès de cuivre après réduction. Le cuivre réduit sera donc $c = 0.025 \left(1 - \frac{b}{a}\right)$ dans 4 grammes de sucre, toujours exprimés en glucose ; d'où le sucre inverti pour 100 de matière essayée $= 0.625 \left(1 - \frac{b}{a}\right)$.

Pour simplifier les calculs, on donne à la colonne du liquide réduit, le moins coloré, une hauteur représentant un chiffre rond, et l'on fait varier la colonne du liquide non réduit jusqu'à l'obtention d'égalité de tons des deux parties de l'image, en supposant l'usage d'un colorimètre de précision du genre de celui de *Duboscq et Pellin*.

Pour le titrage de la liqueur cuivrique, on fera un essai identique en dissolvant 4 grammes de sucre raffiné, auxquels on ajoutera une quantité déterminée de sucre inverti, 10 à 20 milligrammes, et un excès de liqueur cuivrique, 5 cc. par exemple. On fait la préparation en double ; on fait bouillir l'une *pendant trois minutes très exactement*, et on laisse l'autre préparation froide. On complète les deux à un volume déterminé, le même pour les deux préparations, et l'on fait l'essai colorimétrique comme il vient d'être expliqué. La comparaison des colorations indiquera l'excès de cuivre par rapport à la quantité réduite par le glucose, dont le poids est connu.

En opérant de cette façon, on réalise toutes les conditions assurant la régularité de la réduction par rapport au poids du glucose, puisque la concentration, la durée de l'ébullition, l'excès de cuivre et celui du sucre cristallisable restent constantes, comme dans le procédé gravimétrique, alors que l'essai colorimétrique, effectué avec un bon instrument, offre toute la précision désirable.

Quant à la rapidité de l'opération, elle ne laisse rien à désirer.

Une condition essentielle à remplir dans cette méthode, c'est de faire deux préparations identiques avec le même liquide sucré, dont on fera bouillir l'une, en laissant l'autre froide. On a ainsi une excellente comparaison des couleurs, correspondant uniquement au cuivre, sans être influencée par la coloration plus ou moins foncée du liquide sucré et sans s'occuper de l'excès de réactif plombique. Naturellement on doit filtrer les *deux* préparations.

Recherche de la gélatine dans le chocolat

Par M. A. Onfroy.

Une falsification possible du chocolat est l'addition de gélatine. Une petite quantité de gélatine permet d'ajouter une grande quantité d'eau. On peut, en effet, s'assurer qu'avec 5 p. 100 de gélatine, il est facile d'introduire jusqu'à 50 p. 100 d'eau.

L'aspect du chocolat varie avec la quantité d'eau ajoutée. Quand le chocolat contient 5 p. 100 de gélatine on remarque qu'avec :

5 et 10 p. 100 d'eau, l'aspect n'est pas modifié ;
20 p. 100 — il est moins consistant ;
30 p. 100 — il est un peu mou ;
40 p. 100 — il devient pâteux ;

On peut donc ajouter 5 p. 100 de gélatine à un chocolat et y introduire 10 p. 100 d'eau, sans en modifier l'aspect.

Cette recherche de la gélatine a été effectuée à propos d'un chocolat assez grossier comme fabrication, qui a donné à l'analyse les résultats suivants :

Cendres	2,72	p. 100
Sucre	46,17	—
Matières grasses	14,24	—
Eau	12,20	—

Examen microscopique : présence de coques et de germes de cacao en petite quantité.

25 gr. de ce produit, délayés dans 100 cc. d'eau chaude, se prennent en masse par refroidissement.

Des chocolats de bonne qualité ont donné les résultats suivants :

Cendres	p. 100	1,07	1,46	1,36	2,21	1,69
Matières grasses	—	21,60	19,90	21,05	19,60	20,50
Sucre	—	63,99	63,18	60,75	59,94	61,56
Eau	de 0,98 à 2,50 p. 100					

25 gr. du produit, délayés dans 100 cc. d'eau chaude, ne se prennent pas en masse par refroidissement.

En comparant ces chiffres avec ceux trouvés plus haut, il est permis de croire à l'addition d'un corps étranger ; ce corps est la gélatine ; voici comment nous l'avons caractérisée :

On prend 5 gr. de chocolat suspect réduit en poudre, qu'on traite par environ 50 cc. d'eau bouillante ; on introduit 5 cc. d'une solution d'acétate de plomb à 10 p. 100 ; on filtre, et, dans la liqueur filtrée, on ajoute quelques gouttes d'une solution aqueuse et saturée d'acide picrique.

L'acide picrique donne, avec la gélatine, un précipité jaune très net, alors qu'il n'y a aucun précipité avec les chocolats exempts de gélatine, traités de la même manière.

La sensibilité de cette réaction est très grande ; une solution de gélatine au 1/10 000ᵉ donne encore très nettement le précipité.

Ce qui vient d'être dit s'applique aux chocolats ayant une quantité notable de gélatine. Dans le cas contraire, la recherche en est moins facile. En effet, la quantité de tannin qui existe dans le cacao peut fixer la totalité de la gélatine, et celle-ci reste sur le filtre

avec les autres éléments précipités. On devra alors opérer différemment.

On prend 10 gr. de chocolat; on enlève la matière grasse par l'éther; on introduit dans un ballon de 125 cc.; on ajoute environ 100 cc. d'eau chaude, puis 5 à 10 cc. de potasse à 10 p. 100 et 10 cc. d'acétate de plomb à 10 p. 100. On filtre; la liqueur doit être légèrement brunâtre et alcaline.

La laque de tannin et de gélatine est soluble dans la potasse et n'est pas complètement entraînée par l'oxyde de plomb. On a donc de la gélatine dans la liqueur filtrée.

En neutralisant très exactement celle-ci, on peut obtenir les réactions ordinaires de la gélatine.

Ce procédé de recherche est seulement qualitatif. On peut évaluer la gélatine ajoutée en calculant la composition du produit d'après les nombres de l'analyse chimique. Dans un cacao de bonne fabrication, exempt d'amidons étrangers et de débris de coques et de germes, la matière grasse entre pour 50 p. 100 dans la composition du produit; donc, pour calculer la somme des éléments d'un chocolat, il suffira d'additionner le sucre, le double de la matière grasse et l'eau; la différence avec 100 permettra d'évaluer la quantité de gélatine ajoutée.

Remarque. — Le précipité produit par l'acide picrique dans la liqueur, après l'action de l'acétate de plomb, ne présente aucune forme cristalline; il ne peut être formé par la théobromine du cacao qui se trouve également dans la liqueur; ce dernier corps fait partie du groupe des alcaloïdes qui ne précipitent pas par l'acide picrique.

Méthode pratique pour recueillir le suc gastrique destiné à l'analyse

Par M. Alexandre Girard,
Chef du Laboratoire de l'Hôpital de Villepinte.

Les opérations préliminaires de l'analyse du suc gastrique comprennent l'absorption d'un *repas d'épreuve* d'une composition déterminée et l'extraction du suc gastrique.

Repas d'épreuve. — Les résultats étant variables suivant la nature des aliments ingérés, il a fallu établir un repas type. MM. Hayem et Winter ont préconisé alors l'emploi du *repas d'épreuve* d'Ewald, composé de 60 gr. de pain blanc rassis et d'un quart de litre de thé.

M. Albert Robin ajoute à ce repas un facteur important, l'albu-

mine animale; il supprime, en outre, le thé, qui paraît avoir une action plutôt nuisible. La formule qu'il adopte est la suivante : 60 gr. de pain, 1/2 blanc d'œuf cuit (sans le jaune) et 200 gr. d'eau.

Cette formule est préférable à la précédente, parce qu'elle se rapproche plus exactement de la nourriture ordinaire ; d'autre part, les variations du suc gastrique, sous l'influence de l'eau, sont assez nettement connues.

Le repas, cela va sans dire, doit être pris le matin à jeun.

Durée du repas. — Pour des raisons que nous avons déjà données (1), l'unité de temps est l'heure.

Le suc gastrique sera donc retiré de l'estomac *exactement* une heure après que le malade aura absorbé le repas d'épreuve, en comptant ce temps à partir du *commencement* même du repas.

Extraction du suc gastrique. — L'extraction du suc gastrique se fait facilement au moyen d'un tube de Faucher en caoutchouc, percé à son extrémité de trois trous et muni d'une poire qui doit servir d'aspirateur.

L'opération est assez désagréable, mais exempte de tout danger. Il faut cependant ne pas la pratiquer chez les malades qui vomissent le sang.

Le tube est introduit dans l'œsophage par la paroi postérieure du pharynx jusqu'à un trait noir, pendant que le malade fait des mouvements de déglutition qui en facilitent l'absorption. On chasse alors l'air au moyen de la poire en caoutchouc ; on ferme l'extrémité libre du tube en la pinçant entre les doigts et on laisse la poire reprendre sa forme primitive. Le suc gastrique est aspiré, puis recueilli dans un récipient en verre.

L'analyse doit être faite tout de suite et se compose d'un examen des caractères physiques, d'une analyse quantitative comprenant les dosages de l'acidité, du chlore total, du chlore fixe, du chlore en combinaison organique et de l'acide chlorhydrique libre, d'une analyse qualitative destinée à déterminer la présence ou l'absence de l'albumine, des peptones, des propeptones, de l'amidon, de l'acide lactique, de l'acide butyrique, de l'acide acétique, etc.

M. le Professeur Hayem donne encore les indications suivantes :

« Chez les dyspeptiques même très dilatés, il est rare que l'estomac ne soit pas vide le matin à jeun. Cela ne veut pas dire qu'il ne renferme pas une petite quantité de mucus. Fréquem-

(1) Al. Girard. — Notes pratiques pour l'analyse du suc gastrique (*Journal de Médecine*, 1896).

ment, au contraire, le lavage de l'estomac, fait dans ces conditions, ramène une sécrétion muqueuse plus ou moins abondante. Nous voulons seulement parler de sécrétion à la fois aqueuse et muqueuse, retenant quelques parcelles alimentaires. Quoique rare, cette circonstance se présente et il importe de la rechercher.

« Lorsque cette sécrétion anormale et ce résidu des digestions de la veille sont assez prononcés pour pouvoir être évacués à l'aide de la sonde, on doit recueillir le contenu de l'estomac à jeun et le soumettre à un examen aussi complet que possible. Dans certains cas, ce liquide sera assez abondant pour être analysé.

« Donc, un premier genre d'exploration est constitué par l'étude du contenu stomacal retiré le matin à jeun. Il n'est applicable qu'à un nombre limité de cas.

« Le plus souvent l'estomac sera vide ou à peu près, et la méthode consistera à faire l'examen du suc stomacal retiré une heure après le repas d'épreuve. On fera, d'ailleurs, la même exploration chez les malades dont l'estomac n'est pas vide le matin, mais après avoir eu soin de pratiquer un lavage avec de l'eau bouillie et refroidie à 30 degrés, suivi d'un repos d'une heure et demie à deux heures.

« ... Quelques médecins se sont préoccupés des caractères histologiques et histo-chimiques du résidu restant sur le filtre Ces sortes de recherches, utiles dans quelques cas, doivent porter de préférence sur le liquide que l'on peut extraire à jeun, ou sur les mucosités qu'un léger lavage à l'eau bouillie peut entraîner, et qu'on recueille par la sonde dans les mêmes conditions.

« Dans la grande majorité des cas, une seule analyse du contenu stomacal est suffisante. On ne renouvellera l'épreuve plusieurs fois que dans les cas où une première tentative sera restée sans résultat. Chez certains malades, l'estomac ne contient plus, une heure après le repas d'Ewald, qu'une quantité insignifiante de liquide spumeux. Il sera bon, lorsque cela sera possible, de faire, à plusieurs jours d'intervalle, deux ou trois tentatives d'évacuation, de façon à s'assurer de la réalité et de la persistance de cette anomalie. Un premier échec peut être dû à une faute opératoire ou à un accident quelconque.

« Chez quelques malades, l'estomac dilaté et inerte peut renfermer une assez grande quantité de liquide, sans qu'il soit possible de faire fonctionner la sonde évacuatrice. On n'obtient pas, soit par la toux, soit par l'excitation que détermine la sonde lorsqu'on lui imprime des mouvements de va-et-vient, de secousses suffisantes pour faire monter le liquide dans le siphon.

Dans ces conditions, il faut ou bien adapter à la sonde une bonne seringue ordinaire, avec laquelle on aspire, ou bien pratiquer avec les doigts, sur la partie externe de la sonde, des frictions pouvant produire un effet de pompage ».

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Conférence internationale des chimistes de l'industrie du cuir tenue à Freiberg (*Revue de chimie industrielle* d'août 1898). — En 1897,sur l'initiative de deux chimistes anglais, MM. Procter et Parker, a eu lieu une première conférence internationale des chimistes de l'industrie du cuir, dont le but était de régler les méthodes à suivre pour le prélèvement des échantillons de matières tannantes destinés à l'analyse et pour la détermination de la proportion de principes tannants contenus dans ces matières.

Aucune résolution définitive n'ayant été prise en 1897, une deuxième conférence a eu lieu cette année, les 18, 19 et 20 juillet, à Freiberg (Saxe). Nous indiquons les résultats des délibérations des chimistes présents à cette conférence.

I. *Prélèvement des échantillons et procédé d'extraction du tannin.* — La conférence a fixé comme suit la quantité de matières tannantes à prélever, afin que tous les chimistes opèrent sur des solutions d'égale concentration :

Pour les extraits solides, de 9 à 10 gr., et, pour les extraits pâteux ou liquides, de 14 gr. 5 à 20 gr. 5, suivant leur densité.

Pour les végétaux tannants les plus usités, M. Vaessla a proposé de prendre les quantités suivantes : algorobille, 12 gr. ; canaigre, 16 gr. ; dividivi, 14 gr. ; écorce de chêne, 30 gr. ; bois de chêne, 50 gr. ; écorce de sapin, 30 gr. ; garouille, 18 gr. ; hamlock, 30 gr. ; bois de châtaignier, 50 gr. ; knoppern, 18 gr. ; mimosa, 16 gr. ; myrobolans, 18 gr. ; quebracho, 18 gr. ; rown, 16 gr. ; noix de galles, 16 gr. ; sumac, 18 gr. ; trillo, 12 gr. ; vallonée, 16 gr. ; écorce de saule, 30 gr. ; matières ayant déjà servi, 40 gr.

Les solutions d'extrait destinées à l'analyse doivent être rapidement refroidies ; elles ne doivent pas être clarifiées à l'aide du kaolin.

Pour dissoudre un extrait, on doit le peser dans une capsule couverte ou dans un becherglas ; on l'épuise ensuite avec un litre d'eau bouillante et on recueille le liquide dans un flacon d'un litre.

Pour extraire le tannin des matières solides, l'appareil Soxhlet ne paraît pas devoir être conseillé.

D'autre part, pendant l'extraction avec l'appareil de Koch, le flacon de mesure dans lequel s'écoule la solution ne doit pas être refroidi.

II. *Méthode à employer pour fixer les principes tannants sur la poudre de peau.* — Cette fixation est opérée soit en agitant la poudre de peau dans la solution de matière tannante, soit en plaçant la poudre de peau dans un récipient spécial et en faisant filtrer la solution d'extrait de bas en haut à travers cette poudre.

Il semble qu'avec la première méthode, celle par agitation, on obtienne des résultats indiquant une teneur en tannin plus considérable qu'avec l'autre procédé ; la conférence a cependant considéré cette méthode comme donnant des chiffres exacts, et elle a décidé de ne se prononcer sur la valeur du procédé par filtration de bas en haut qu'après de nouvelles expériences. L'attention des expérimentateurs est appelée sur la grandeur à donner au récipient dans lequel est placée la poudre de peau, attendu que, d'après M. Procter, la grandeur de ce récipient exercerait une influence sur les résultats.

La conférence a également résolu d'ajourner sa décision concernant l'emploi de la poudre de peau placée sur une feuille de papier à filtrer. Enfin, des expériences seront faites pour déterminer quelles sont les meilleures poudres de peau.

III. *Dessiccation des résidus d'évaporation des solutions.* — La conférence recommande la dessiccation dans le vide des résidus provenant des solutions d'extraits ou des solutions de matières non-tannantes. Cette résolution s'explique parce que, lorsque la dessiccation a lieu à l'air, on arrive difficilement à obtenir un poids constant.

IV. *Détermination de la substance tinctoriale dans les matières tannantes et les extraits.* — La conférence recommande, pour doser les teintures dans les extraits et dans les matières tannantes, l'emploi du tinctomètre de Lovibond.

V. *Détermination des principes tannants dans les solutions acides.* — Il est assez difficile de déterminer les principes tannants dans les solutions acides de matières tannantes, d'une part, parce que la peau en tripe absorbe l'acide, d'autre part, parce que l'acide dissout partiellement la substance même de la peau. La neutralisation de l'acide par le carbonate de baryte ne réussit pas ; on n'obtient pas de meilleurs résultats en neutralisant au moyen de la soude, parce que l'alcali exerce, comme l'acide, une action dissolvante sur la peau.

La conférence décide que de nouvelles expériences seront faites, dans le but de triompher des difficultés causées par l'acidité des solutions ; il y aura lieu de rechercher s'il ne serait pas possible de faire disparaître l'acide en évaporant les solutions à siccité dans le vide, reprenant le résidu par l'eau, évaporant de nouveau et répétant plusieurs fois ces opérations.

VI. *Détermination de l'acidité dans les solutions de matières tannantes.* — L'Ecole allemande de tannerie a présenté un appareil pour la détermination des acides volatils dans les solutions de matières tannantes. Cet appareil ressemble à celui qui est en usage pour rechercher l'acidité des vins. La conférence n'a pas délibéré sur ce point.

VII. *Détermination des principes tannants assimilables.* — Il a été donné communication à la conférence du travail qu'a publié notre collaborateur, M. Ferdinand Jean, dans le numéro de mai 1898 des *Annales de chimie analytique*, concernant le dosage du tannin assimilable et le titrage du tannin et de l'acide gallique. Des remerciements ont été adressés à M. Jean à l'occasion de cette communication, et les membres présents ont manifesté le désir d'avoir entre les mains une quantité suffisante des substances dont il se sert pour absorber les principes tannants, afin de pouvoir faire des expériences de leur côté.

VIII. *Examen des suifs et graisses destinés au finissage des cuirs.* — La conférence a décidé que les résultats des analyses des matières grasses employées pour le finissage des cuirs seraient exprimés de la manière suivante, en ayant soin d'indiquer si, pour la détermination du soluble et de l'insoluble, on a fait usage de l'éther éthylique ou de l'éther de pétrole :

Eau.	x	pour 100
Cendres	—	—
Insoluble.	—	—
Soluble saponifiable . .	—	—
— non saponifiable.	—	—

D'autre part, les acides gras oxydés doivent être dénommés acide sébacique oxydé.

Une nouvelle conférence aura lieu en 1899.

Au cours des réunions de la conférence de 1898, M. Seymour-Jones a annoncé son intention de fonder un prix de 200 marks, destiné à récompenser le meilleur travail exclusivement consacré à la chimie de la tannerie. Les membres de l'Association internationale des chimistes de l'industrie du cuir, ainsi que les personnes étrangères à cette Association, peuvent prendre part au concours. La conférence a proposé les sujets suivants : 1° Détermination des principes tannants dans les solutions acides ; 2° Détermination de l'acidité des solutions ; 3° Fabrication d'une poudre de peau irréprochable ; 4° Comparaison des deux méthodes employées pour la fixation du tannin par la poudre de peau ; 5° Etude des bains d'excréments de chien et de son et des produits qui ont été proposés pour les remplacer ; 6° Etudes sur la composition des mélanges de matières tannantes et d'extraits.

Composition de l'émail des ustensiles culinaires. — M. BARTHE (*Journal de pharmacie et de chimie* du 1er août 1898).

— Depuis quelques années, on se sert beaucoup, dans les ménages, d'ustensiles culinaires de toute sorte, émaillés extérieurement et intérieurement ; ordinairement, l'émail extérieur est bleu et l émail intérieur est blanc.

Récemment, des accidents d'empoisonnement s'étant produits et ayant occasionné la mort d'une des personnes atteintes, on accusa la casserole émaillée dans laquelle avait été préparée une crème qu'on considérait comme ayant occasionné les phénomènes toxiques, M. Barthe fut alors chargé d'une expertise qui lui démontra que l'émail de la casserole incriminée ne contenait aucune substance vénéneuse, et les essais auxquels il se livra lui démontrèrent qu'il en était de même des émaux de tous les ustensiles culinaires dont l'usage s'est depuis peu rapidement répandu dans toute la France. Si quelques marques sont préférées par le public, c'est uniquement à cause de la solidité de l'émail et du fini de la pièce.

Lorsqu'il voulut faire l'analyse de l'émail de ces ustensiles, M. Barthe eut l'idée de consulter les ouvrages les plus récents, mais il eut bien vite constaté que les renseignements donnés par ces ouvrages ne portaient pas sur les émaux des ustensiles actuellement usités. Un auteur allemand, Emmerling, mentionne bien un émail français pour objets en fer, dans la composition duquel entrent le plomb et l'arsenic, mais ces indications sont tellement en opposition avec les résultats de l'analyse de M. Barthe qu'on doit considérer l'émail français dont parle Emmerling comme essentiellement différent de celui qui est appliqué sur les nouveaux ustensiles que tout le monde connaît.

L'émail blanc, qui est incrusté sur les parois internes de ces ustensiles, a été détaché par M. Barthe en donnant extérieurement, sur le fond, d'assez violents coups de marteau ; les plaques qui se sont détachées étaient dures et grises sur la face adhérente au fer ; M. Barthe les a réduites en poudre au mortier d'agate ; la poudre obtenue se désagrégeait difficilement avec les réactifs chimiques habituellement usités en analyse ; le mélange de carbonate de soude et de carbonate de potasse, même additionné d'azotate de potasse, le cyanure de potassium, ont été impuissants à produire une désagrégation complète après une première fusion ; il en a fallu deux et même trois pour dissoudre entièrement l'émail. Le bisulfate de potasse et surtout l'hydrate de baryte ont donné de meilleurs résultats ; même avec ce dernier réactif, deux fusions ont été nécessaires pour obtenir une désagrégation complète.

Le mélange fondu a été, après refroidissement, traité successivement par l'eau distillée bouillante et par l'acide azotique tiède, et les deux solutions ont été analysées séparément, en suivant la marche ordinaire de l'analyse qualitative.

Ces essais ont démontré à M. Barthe que l'émail de la casserole

incriminée, ainsi que celui de plusieurs autres ustensiles de provenances diverses, renfermait les éléments métalliques suivants :

En forte proportion.	En petite quantité.	Traces.
Silice.	Zinc.	Fer.
Etain.	Chaux.	Cobalt.
Alumine.	Potasse.	

Dans un émail, M. Barthe a rencontré des traces de manganèse.

Il est intéressant de noter l'absence complète d'arsenic, d'anhydride borique et de plomb, ce dernier élément entrant généralement dans la composition de la plupart des émaux.

D'ailleurs, si les ustensiles qu'on emploie aujourd'hui sur une très vaste échelle se trouvaient recouverts d'émaux plus ou moins fusibles, renfermant des métaux toxiques, on aurait eu déjà l'occasion d'observer de nombreux empoisonnements.

Puisqu'il est démontré qu'il est possible de fabriquer des émaux très peu fusibles et dépourvus de métaux toxiques, il serait à désirer que l'Administration en réglementât la fabrication en proscrivant d'une façon absolue l'emploi des métaux toxiques pour la préparation des émaux appliqués sur les ustensiles culinaires.

Dosage de l'acide phosphorique. — M. LEO VIGNON (*Comptes rendus* du 18 juilet 1898, p. 191). — L'auteur est d'accord avec M. Lasne (*Comptes rendus*, 4 juillet 1898) (1), au sujet de l'exactitude du dosage direct de l'acide phosphorique soluble au citrate ; mais il maintient qu'il peut exister des différences dans la vitesse de précipitation intégrale de l'acide phosphorique. La modification qu'il a proposée permettra d'éviter les erreurs dues à cette cause. Le dosage par différence, aussi simple que le dosage direct, offre des avantages dans la rapidité et l'exactitude des pesées, qui portent sur des poids de précipités plus forts.

Dosage de l'acide borique. — M. VADAM (*Jour. de pharmacie et de chimie*, du 1er août 1898, p. 109). — Klein a étudié l'action de la mannite sur l'acide borique et a constaté la formation d'un corps conjugué à réaction acide.

L'auteur utilise cette propriété en additionnant les solutions boriquées d'un excès de mannite et titrant à l'aide de la soude normale décime, en présence du tournesol ; la fin de la réaction apparaît graduellement, et le virage final est plus net qu'en présence de la glycérine, comme l'a proposé M. Barthe en 1894.

L'auteur applique ce procédé au dosage de l'acide borique dans les beurres, en lessivant, avec 20 cc. d'eau chaude, 50 gr. de

(1) Voir *Annales de Chimie analytique*, 1898, p. 325.

beurre, saturant par la soude N/10 cette eau de lavage et séparant la liqueur obtenue dans deux tubes à essais.

Dans l'un de ces tubes, il ajoute 1 à 2 gr. de mannite ; l'autre sert de témoin. Le premier tube prend une teinte rouge en présence de l'acide borique ; le dosage est effectué en saturant cette liqueur par la soude N/10, dont le nombre de cc., multiplié par 0,0062, représente le poids d'acide borique contenu dans la prise d'essai.

D'après les recherches de M. Vadam, un poids donné d'acide borique, additionné d'un excès d'un alcool polyatomique, présente une acidité au tournesol correspondant au volume de soude deci-normale prévu par le calcul des équivalents pour le poids d'acide borique employé. Or, puisque l'on peut substituer un alcool hexatomique à un alcool triatomique, sans changer les calculs du dosage, il semble évident que l'on dose, dans ce cas, non le corps acide conjugué, mais l'acide borique enlevé par la soude à sa combinaison alcoolique, jusqu'au moment où, l'alcool polyatomique restant inerte après avoir été dégagé complètement de sa combinaison borique, le moindre excès de soude produit le virage au bleu.

Analyse volumétrique en liqueur alcaline par un réducteur ferreux. — M. A. JOB (*Comptes rendus* du 4 juillet 1898, p. 59). — L'auteur recommande l'emploi d'un réducteur énergique nouveau et d'un usage facile ; il est constitué par une dissolution d'un sel ferreux dans le pyrophosphate de soude. Ce réactif a l'avantage de dissoudre les sels ferreux sans se colorer, et de rester incolore même après l'oxydation. Par addition d'iode ou de permanganate de potasse, la solution reste limpide et incolore jusqu'au virage, qui est très net ; elle est douée d'un pouvoir réducteur énergique et a la propriété de dissoudre un grand nombre de sels métalliques.

Comme cette solution est très oxydable, il est préférable, dans la pratique des analyses, de mesurer pour chaque opération la dose de réactif nécessaire. On se sert d'une solution titrée de sulfate de fer ammoniacal, que l'on verse dans un excès de pyrophosphate de soude. On ajoute alors la substance oxydante à analyser et on dose par l'iode l'excès du réducteur.

Le mélange des solutions doit être fait à l'abri de l'air, dans un courant d'hydrogène par exemple, au moyen d'un dispositif simple à imaginer. Les résultats sont concordants, et on peut les contrôler en titrant par le permanganate, successivement en liqueur acide et en liqueur alcaline, le même volume de sulfate de fer ammoniacal.

Le pyrophosphate de soude fournit un réactif très sensible du fer ; il dissout légèrement le sulfure de fer avec une coloration verte franche et très intense. X. R.

Emploi du bioxyde de plomb pour l'analyse des urines. — M. A. LOUBIOU (*Bull. Soc. de Pharm. de Bordeaux*, juillet 1898, p. 207). — L'auteur s'est proposé d'utiliser soit les propriétés oxydantes du bioxyde de plomb, dont l'intensité varie suivant l'état de neutralité ou d'acidité du milieu, soit ses propriétés absorbantes, pour simplifier la recherche ou le dosage de certains principes de l'urine.

Recherche de l'albumine. — Si, dans les urines limpides ou faciles à clarifier, cette recherche est aisée, il est quelquefois difficile de caractériser l'albumine dans des urines fermentées qui n'en contiennent que de minimes quantités et que des filtrations répétées sont impuissantes à rendre limpides. La méthode suivante a donné à l'auteur de bons résultats : Dans un tube à essai, on verse 10 cc. environ d'urine et une goutte de phtaléine du phénol, et on ajoute, goutte à goutte, de la soude normale, jusqu'à coloration légèrement rosée. On additionne le liquide de 1 gr. environ de bioxyde de plomb, et on agite vivement, puis on filtre. On ajoute au liquide obtenu quelques gouttes de réactif de Tanret et on porte à l'ébullition ; s'il y a de l'albumine, on obtient, suivant sa dose, un trouble ou un précipité, comme dans les urines ordinaires. Dans ces conditions, le bioxyde de plomb n'attaque pas les matières albuminoïdes, tout en permettant la clarification du liquide essayé.

Dosage de l'albumine. — Le dosage se fait très bien, après ce traitement au bioxyde de plomb, par la méthode diaphanométrique ; il faut alors tenir compte de la dilution. Dans le cas où la dose d'albumine est supérieure à 0 gr. 20, on dilue suffisamment l'urine, en se conformant aux indications données par M. Denigès dans son *Précis de chimie analytique*, p. 754.

Détermination de la pureté des combustibles par les rayons de Rœntgen. — M. H. COURIOT (*Comptes rendus* du 31 mai 1898). — Le diamant et le bois étant perméables aux rayons de Rœntgen, alors que la silice et les silicates ne le sont pas, il était à présumer que les combustibles minéraux laisseraient passer les rayons en question, et que, en revanche, les matières siliceuses, qui donnent naissance aux cendres dans la combustion, s'opposeraient au passage des mêmes rayons, dans les points où elles seraient groupées, formant un obstacle d'autant plus imperméable qu'elles seraient plus abondantes.

M. Couriot a constaté qu'il en est ainsi, en effet ; dans les essais qu'il a faits avec l'anthracite, la houille, la tourbe, le lignite, le coke et les agglomérés, il a toujours vu apparaître, avec tous ses détails, la structure intime de la partie minérale du combustible ; le moindre fragment de schiste ou la barre la plus fine, invisibles à l'œil nu, se sont révélés sur l'écran, soit par une tache noire, soit par une bande sombre ; le passage de la houille pure à la

houille schisteuse, puis au schiste proprement dit, peut se suivre, de proche en proche, accusant ainsi les variations intimes de composition et de pureté de la matière.

Les agglomérés, vu le mélange de leurs éléments, affectent l'apparence d'un conglomérat ; dans le coke, on voit apparaître, sous forme de taches noires, les grains de sulfure de fer provenant de la pyrite.

Il n'est pas nécessaire, pour l'examen, en raison de la grande perméabilité du charbon, de tailler les échantillons en blocs réguliers; les fragments grossiers que fournit le clivage naturel suffisent pour l'appréciation de leur pureté. Au lieu de donner, comme l'analyse chimique, la teneur en cendres des combustibles, la méthode radioscopique fournit instantanément le squelette minéral de la substance charbonneuse, tout en conservant l'échantillon intact.

Dosage de la crème de tartre dans le vin. — M. SAMBUC (*Journ. de pharmacie et de chimie*, juillet 1898, p. 5). — Le procédé Berthelot et Fleurieu, pour le dosage de la crème de tartre dans le vin (précipitation par 4 volumes d'un mélange à parties égales d'alcool et d'éther et titrage acidimétrique au bout de deux ou trois jours) expose à des erreurs lorsqu'on opère sur un vin plâtré, attendu que, quelle que soit la théorie adoptée pour l'interprétation des réactions qui se produisent sous l'influence du plâtrage, on est amené à imputer à la seconde molécule d'acide tartrique du bitartrate une acidité appartenant au bisulfate de potasse.

Il est donc utile de calciner une portion du dépôt, qui, s'il s'agit d'un bitartrate, donne des cendres alcalines, tandis qu'avec le sulfate de potasse les cendres sont neutres ou acides.

Une autre portion du dépôt est dissoute dans l'eau et essayée par le chlorure de baryum, qui donne un précipité, en cas de présence du sulfate de potasse.

Pour le cas où l'on croit avoir obtenu un dépôt mixte de bisulfate et de bitartrate de potasse, qui, à équivalents égaux, donne des centres neutres, on opère de la manière suivante : on recueille le précipité formé par le mélange éthéro-alcoolique; on le redissout dans l'eau, et on le divise en deux portions égales, dans l'une desquelles on dose l'acidité par la soude décinormale ; dans l'autre portion, on dose l'acide sulfurique par le chlorure de baryum, et, du poids de sulfate de baryte formé, on déduit la proportion du bisulfate de potasse à retrancher du poids total des deux sels donné par le titrage précédent.

Au lieu d'employer directement la liqueur alcaline décinormale pour le dosage de l'acidité, M. Sambuc préfère dissoudre d'abord le dépôt dans un excès de soude décinormale (5, 10, 15 cc. suivant la richesse), puis il verse le même volume de liqueur

décinormale d'acide sulfurique ou oxalique ; enfin, il dose l'excès d'acide en présence de la phénolphtaléine ; de cette façon, il est plus facile de saisir exactement la limite de la saturation.

Décoloration des vins rouges au moyen des sels de manganèse. — M JACOB (*Jour. de pharmacie et de chimie,* 15 août 1898, p. 163). — M. Hugounenq ayant signalé, dans ces derniers temps (1), un nouveau mode de décoloration des vins rouges, l'auteur a recherché quelles étaient les modifications subies par le vin ainsi décoloré. Un volume connu de vin, traité par son poids de bioxyde de manganèse, présente une teinte semblable à celle du rhum, avec des reflets noirâtres. Après une heure de contact, le vin est mieux décoloré, mais il conserve une saveur terreuse désagréable. En comparant les analyses du vin avant et après traitement, on constate une légère diminution des sulfates, due sans doute à la précipitation de SO^4H^2 par la baryte existant dans les manganèses commerciaux, une petite diminution de l'extrait et une augmentation sensible des cendres, qui présentent les caractères de l'oxyde mangano-manganique. L'acidité totale et les acides volatils ont diminué et de notables modifications ont été constatées pour la crème de tartre, l'acide tartrique et la glycérine.

En remplaçant le bioxyde de manganèse par 1 gr. 6 de permanganate de potasse par litre de vin, celui ci prend une couleur madère foncé, ne présente plus de reflets noirâtres et n'a plus de saveur terreuse. Les modifications subies sont à peu près les mêmes que précédemment. En combinant l'action du permanganate et celle du noir animal, on obtient une belle teinte jaune analogue à celle des vins blancs, mais qui n'est pas stable, le vin tendant à se décolorer complètement par suite de l'action oxydante persistante du permanganate. Les modifications du vin sont plus accentuées : la crème de tartre disparaît et la proportion de glycérine semble avoir encore augmenté. En remplaçant le noir par un collage du vin au blanc d'œuf après l'action du permanganate seul, on obtient un vin d'une belle coloration paille, se maintenant très bien. Les modifications constatées sont moins importantes : le tartre se retrouve à une dose à peu près normale, et le poids de la glycérine n'augmente que très peu.

L'augmentation apparente de la glycérine, corollaire de la diminution de la crème de tartre est intéressante à étudier. La disparition de l'acide tartrique s'explique par sa décomposition sous l'action du permanganate en acide carbonique et en acide formique. D'après Fleischer, une partie de l'acide tartrique est,

(1) Voir *Annales de Chimie analytique*, 1898, p. 232.

de plus, précipitée à l'état de tartrate de manganèse séparé du vin par filtration.

Cette transformation de l'acide tartrique en acide formique explique l'augmentation apparente de la glycérine, car, celle-ci a été dosée dans le vin par le procédé Pasteur ; or, l'acide formique est soluble dans l'alcool et dans l'éther. En examinant le liquide visqueux obtenu par évaporation dans le vide sec, on constate qu'il présente, en effet, toutes les réactions de l'acide formique.

La dernière expérience faite en collant le vin a également confirmé ce qui précède. En effet, en ne laissant réagir le permanganate que pendant quelques minutes, et l'entraînant ensuite par un moyen mécanique, on empêche l'oxydation de se poursuivre ; la quantité d'acide tartrique oxydé devient plus faible, et on remarque que le poids de la glycérine n'augmente presque pas.

X. R.

Réactifs de l'huile de coton. — M. le Dr KIAMIL MAZHAR (*Journal de pharmacie et de chimie*, 15 septembre 1898, p. 214). — L'auteur conclut de ses recherches, faites comparativement sur 300 échantillons d'huiles de toutes provenances importées à la douane de Salonique :

1° L'acide nitrique (5 cc. huile + 10 cc. AzO^3H (D = 1,40) et exempt de produits nitreux) conduit à des résultats incertains.

2° Le réactif de Hirschsohn (5 cc. huile + 10 gouttes de solution chloroformique à 1 p. 200 de chlorure d'or) n'est pas sensible.

3° Le réactif de Becchi (5 cc. huile + 25 cc. alcool absolu + 5 cc. solution de nitrate d'argent à 1 p. 100 dans l'alcool) donne des résultats douteux. Le suivant (10 cc. huile + 1 cc. solution alcoolique de nitrate d'argent à 1 p. 200 et 10 cc. d'un mélange de 85 parties d'alcool amylique et de 15 parties d'huile de colza) est plus sensible que le premier, mais les résultats sont également douteux.

Le procédé Milliau et la méthode Tortelli et Ruggeri sont longs et pénibles, sans offrir des garanties absolues.

4° Seul le réactif de Halphen (huile, alcool amylique, sulfure de carbone saturé de soufre, à parties égales) est fidèle et d'une exécution facile.

X. R.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Analyse d'alliages pour coussinets. — M. W.-E. GARRIGUES (*Journ. of Amer. Chem. Soc.*, 1897, p. 934). — Les alliages considérés par l'auteur sont le bronze, le laiton et le

métal blanc, dont les composants sont le cuivre, l'antimoine, l'étain, le plomb, le zinc, le fer, le phosphore et l'arsenic.

L'analyse quantitative est précédée d'une recherche qualitative destinée à faire connaître la présence ou l'absence de l'antimoine du fer, du zinc et de l'arsenic.

Pour cela, on emploie la méthode suivante : Une partie de l'échantillon est oxydée par AzO^3H ; on évapore à siccité, puis on fait bouillir avec un peu d'AzO^3H dilué, on filtre et on lave.

Antimoine. — On calcine fortement une portion du résidu ; on fait bouillir avec HCl concentré, puis on dilue avec un égal volume d'eau.

On filtre et on ajoute une grande quantité d'eau ; un précipité blanc indique la présence de l'antimoine, que l'on confirme par l'hydrogène sulfuré.

Arsenic et fer. — La portion restante du résidu est chauffée avec un peu de solution de soude caustique. On ajoute ensuite un peu d'un sulfure alcalin et l'on chauffe. Le résidu noir est séparé par filtration, et traité, pour rechercher le fer, par une méthode convenable quelconque.

Dans le filtrat alcalin, l'arsenic est précipité sous forme d'arséniate ammoniaco-magnésien. Ce dernier est filtré, dissous dans HCl, traité à l'ébullition par l'acide sulfureux, puis saturé d'hydrogène sulfuré.

Zinc. — Le filtrat du résidu insoluble dans AzO^3H est saturé par l'hydrogène sulfuré. On filtre et on mélange le filtrat avec 1/10e de son volume d'HCl concentré, puis on ajoute du ferrocyanure de potassium. La présence du zinc est décelée par un précipité blanc. L'acide stannique calciné est complètement insoluble dans HCl bouillant.

Dosage des éléments séparés. — *Zinc.* — Lorsque ce métal se trouve en quantité assez grande et qu'un dosage absolument exact n'est pas nécessaire, on le dose à l'aide d'une solution titrée de ferrocyanure de potassium ; mais, pour de petites quantités, ou pour un dosage exact, la méthode pondérale seule doit être employée.

L'auteur emploie, comme indicateur de la fin de la réaction, le nitrate de cobalt.

Dans l'application de cette méthode, on sait qu'il est essentiel que la liqueur ne contienne ni cuivre, ni fer.

Cuivre. — L'auteur propose le procédé suivant pour le dosage du cuivre : La solution est évaporée avec assez de SO^4H^2 pour chasser les acides volatils ; on dilue ; on chauffe doucement et on ajoute de l'acide sulfureux jusqu'à ce qu'on en perçoive nettement l'odeur. Quand la liqueur est parfaitement claire, on filtre et on lave soigneusement à l'eau.

Le filtre et son contenu sont ensuite remis dans le vase où a eu lieu la précipitation. On ajoute alors un excès connu d'alcali caustique titré, puis on fait bouillir pendant quelques minutes.

On refroidit et on dilue à 200 cc. On filtre et on prélève 100 cc., puis on titre jusqu'à neutralité avec un acide titré.

Dans cette réaction, le sulfocyanure cuivreux est converti en oxyde cuivreux et en sulfocyanate alcalin.

Antimoine. — Se dose en titrant l'acide antimonique, préalablement réduit ; le titrage est fait par l'iode en solution alcaline.

Plomb. — Se dose sous forme de sulfate, en filtrant sur un filtre de Gooch, séchant et pesant.

Etain. — Se dose sous forme d'acide stannique.

Lorsqu'un alliage est traité par AzO^3H, il reste toujours plus ou moins de résidu blanc, lequel contient tout l'étain, une partie de l'antimoine, du fer, de l'arsenic, du phosphore, du cuivre et du plomb, ces deux derniers en quantités ordinairement très faibles. Aucune méthode de traitement ne permet d'avoir ce résidu exempt de fer et de cuivre.

Le fer, le cuivre et le plomb sont séparés de l'étain et de l'antimoine par fusion avec l'hyposulfite de soude et dissolution de la masse fondue dans l'eau.

Analyse du bronze et du laiton. — L'alliage ne contient pas d'antimoine.

On oxyde 1 gr. avec AzO^3H concentré et on évapore au bain-marie. On reprend par 50 cc. d'AzO^3H à 3 p. 100 et on filtre après une ébullition de 5 minutes. On calcine le filtre et son contenu dans un creuset de porcelaine, en écrasant le résidu avec une grosse baguette de verre, puis l'on fond avec une certaine quantité d'hyposulfite de soude. On reprend par un peu d'eau et on laisse digérer jusqu'à obtention d'un liquide jaune clair. On sépare le sulfure précipité par filtration. En l'absence de l'arsenic, on dose l'étain dans le filtrat, en acidulant par HCl, filtrant le sulfure d'étain et lavant à l'acétate d'ammoniaque. On calcine, avec le filtre, à basse température, puis on augmente graduellement la chaleur, et finalement on chauffe au chalumeau jusqu'à poids constant.

Les sulfures mélangés de plomb, de cuivre et de fer, provenant de la fusion, sont dissous à l'ébullition dans AzO^3H à 20 p. 100. On sépare le fer de cette solution par l'acétate d'ammoniaque. Le filtrat est ajouté à la solution principale, et le tout est évaporé avec aussi peu de SO^4H^2 que possible. Le sulfate de plomb obtenu est recueilli sur un filtre de Gooch et pesé. Dans le filtrat, le cuivre est séparé sous forme de sulfocyanate, et il est dosé suivant la méthode décrite précédemment.

Le zinc est alors précipité de la solution exactement neutralisée par le phosphate d'ammoniaque (Un trop grand excès de ce dernier doit être évité). La solution est précipitée à chaud, et l'on chauffe jusqu'à ce que le précipité se rassemble et que le liquide soit complètement éclairci. On filtre dans un creuset de Gooch, on lave à l'eau et à l'alcool et on sèche à 100 degrés.

Le phosphore est déterminé dans une portion séparée, en chauffant pendant quelque temps avec de l'eau régale, faisant passer de l'hydrogène sulfuré dans la solution rendue alcaline et filtrant. Le phosphore est alors dosé par le mélange magnésien à la manière ordinaire. Si un essai qualitatif a décelé l'arsenic, le précipité magnésique est dissous dans HCl, l'arsenic est réduit par ébullition avec l'acide sulfureux et précipité par l'hydrogène sulfuré. Dans le filtrat, le phosphore est dosé par le molybdate d'ammoniaque.

Pour le dosage de l'étain, l'arsenic est séparé de la solution de la masse fondue par le mélange magnésien, l'étain étant séparé du filtrat comme il a été décrit.

Dans l'analyse du laiton, on peut doser plus rapidement, mais moins exactement, le cuivre et le zinc, en dosant le premier par la méthode à l'iode et le dernier par le ferrocyanure de potassium. Ces dosages s'exécutent après la séparation du plomb à l'état de sulfate. Le filtrat provenant de cette opération est acidulé par environ 10 cc. d'HCl et le cuivre est précipité par une ébullition de quelques minutes, en présence de quelques copeaux d'aluminium. Le filtrat contient le zinc, qui est dosé par le ferrocyanure de potassium.

Analyse du métal blanc. — Le mode opératoire est le même que pour l'analyse du bronze, jusqu'au moment de l'évaporation avec SO^4H^2 pour séparer le plomb; mais ici on emploie environ 15 cc. d'acide. On dilue avec 85 cc. d'eau et on filtre. On sèche et on pèse le sulfate de plomb.

Le cuivre et l'antimoine sont séparés de la solution par l'hydrogène sulfuré. On fait bouillir le filtrat; on oxyde par AzO^3H et l'on dose le zinc sous forme de phosphate dans la solution exactement neutralisée.

Les sulfures de cuivre et d'antimoine sont introduits dans un vase conique, additionnés d'un peu de soude caustique, et le tout est porté à l'ébullition. On filtre sur l'entonnoir ayant déjà servi à recueillir les sulfures. Le filtrat contenant l'antimoine est ajouté à la solution provenant de la fusion à l'hyposulfite du résidu insoluble dans AzO^3H.

Le sulfure de cuivre est dissous par ébullition dans AzO^3H ($D = 1,20$). La solution est neutralisée, et le cuivre est dosé à l'aide de l'iodure de potassium et de l'hyposulfite de soude.

La solution alcaline, contenant tout l'étain et l'antimoine, est acidulée par HCl, et les sulfures obtenus sont filtrés.

L'acétate d'ammoniaque est employé pour le lavage.

On lave le mélange des sulfures à l'aide du sulfure de carbone et on dessèche le précipité. On calcine le filtre à part et on l'introduit, avec le précipité de sulfure, dans un creuset. On ajoute AzO^3H fumant. On évapore à siccité et l'on chauffe doucement afin de brûler le soufre restant. On humecte de nouveau avec AzO^3H fu-

mant et l'on calcine au rouge. On laisse refroidir et l'on pèse le mélange des oxydes.

Pour déterminer l'antimoine, on broie les oxydes dans le creuset, et on verse la poudre obtenue dans un creuset d'argent contenant environ 6 gr. de potasse caustique préalablement fondue. On pèse de nouveau le creuset, afin de connaître la partie aliquote prélevée. On chauffe le contenu du creuset. Après fusion, on dissout dans l'eau ; on ajoute 5 gr. d'acide tartrique et on neutralise par HCl dilué. On ajoute 5 cc. de SO^4H^2 concentré et 1 gr. 5 d'iodure de potassium. Le volume total doit être d'environ 100 cc. On concentre par ébullition jusqu'à environ 50 cc., afin d'éliminer l'iode mis en liberté par la réaction. On ne peut pas se fier à la couleur jaune de la solution. Mais si le liquide est coloré lorsque son volume approche de 50 cc., il doit être immédiatement dilué, et la concentration ne devra pas, dans la seconde opération, être poussée aussi loin, sans quoi, il y aurait perte d'antimoine par volatilisation. Après la première concentration, on dilue donc avec de l'eau bouillante jusqu'à environ 100 cc., et on concentre de nouveau à 50 cc. environ. L'antimoine est ainsi totalement réduit. On refroidit, on ajoute une pincée de phtaléine du phénol et de la soude caustique jusqu'à alcalinité. On fait disparaître la coloration rouge par addition d'HCl dilué ; on refroidit ; on ajoute de l'empois d'amidon et 50 cc. de solution saturée de bicarbonate de sodium, puis on titre avec une solution décinormale d'iode (1 cc. de cette solution équivaut à 0 gr. 00615 d'antimoine).

L'étain est obtenu par différence avec le poids primitif des oxydes ($SnO^2 + Sb^2O^4$). P. T.

Réaction microchimique des perchlorates dans le salpêtre du Chili. — M. VAN BREUKELEVEEN. — *Rec. travaux chim. des Pays-Bas et de la Belgique*, 1898 p. 94). — Behrens a indiqué une réaction microchimique des perchlorates, qui est basée sur l'insolubilité du perchlorate de rubidium. Ce sel se précipite en cristaux rhombiques, lorsqu'on ajoute à un perchlorate du chlorure de rubidium.

Pour la recherche de l'acide perchlorique en petite quantité (0,2 à 0,6 p. 100) dans le salpêtre du Chili ; on dissout 10 gr. de salpêtre dans 10 cc. d'eau chaude. On ajoute 50 cc. d'alcool à 95° ; on chauffe à l'ébullition et on laisse refroidir 1 à 2 heures. La solution alcoolique éclaircie est décantée et évaporée ; c'est dans cette dernière solution qu'on recherche l'acide perchlorique par le chlorure de rubidium. Le perchlorate insoluble, en petits cristaux microscopiques, peut être coloré, suivant Behrens, par la solution de permanganate de potasse, mais on ne doit employer que peu de cette dernière solution : tout au plus, la goutte à examiner doit-elle montrer sur un papier blanc, une légère teinte rosée. Un excès de permanganate donnerait, en effet, naissance, par dé-

composition, à des cristaux foncés de permanganate de rubidium. C. F.

Dosage de l'azote. — M. K. WEDERMEYER (*Chem. Zeit.* 1898, p. 21). — En 1889, Gunning avait déjà proposé l'addition de sulfate de potasse dans l'attaque des matières par le procédé de Kjeldahl. L'auteur, à la suite de nouveaux essais, recommande à son tour ce mode opératoire. Il ajoute aux 20 cc. de SO^4H^2, nécessaires à l'attaque, 10 gr. de sulfate de potasse. L'exactitude de la méthode reste la même, et la durée de l'attaque est diminuée sensiblement. Dans le cas de substances formant beaucoup de mousse, il recommande de n'ajouter le sel qu'après la première ébullition. C. F.

Dosage de l'azote par le procédé de Kjeldahl. — M. le Dr ATTERBERG (*Chem. Zeit.*, 1898, p. 505). — Comme M. Wedermeyer, le Dr Atterberg recommande l'emploi du sulfate de potasse ; il en prend de 15 à 18 gr., qu'il ajoute après dissolution de la substance azotée par les 20 cc. de SO^4H^2 ; il opère dans un flacon de 250 cc. ; au bout de trente minutes, le liquide est décoloré, mais il continue encore l'attaque pendant un quart d'heure. C. F.

Dosage de la glycérine dans les glycérines brutes et dans les lessives résiduelles. — MM. RICHARDSON et JAFFÉ (*Journal of the Soc. chemical industry*, 1898, p. 330, d'après le *Moniteur Scientifique*). — De tous les procédés préconisés pour le dosage de la glycérine dans les glycérines brutes et dans les lessives résiduelles, les seules méthodes qui méritent confiance sont la méthode au bichromate de potasse et celle à la triacétine. Cette dernière présente l'inconvénient d'être trop compliquée, et les auteurs donnent la préférence au procédé au bichromate. Voici comment ils opèrent :

Dosage de la glycérine dans les glycérines brutes. — On prend 25 gr. de produit, qu'on étend d'eau de manière à obtenir 50 cc. ; on prélève 25 cc. de ce mélange, qu'on additionne de 7 cc. de sous-acétate de plomb liquide ; on filtre et on lave à plusieurs reprises à l'eau distillée le résidu qui se trouve sur le filtre ; on précipite l'excès de plomb par une grande quantité de SO^4H^2 dilué, et on ajoute de l'eau pour faire un volume de 250 cc. ; on filtre et on prend 20 cc. du filtratum (représentant 2 gr. de glycérine brute), qu'on introduit dans un verre ; on ajoute 25 cc. de solution normale de bichromate de potasse (1) et

(1) La solution normale de bichromate, qui contient 74 gr. 86 de bichromate par litre, est la solution de Hehner.
1 cc. de cette solution correspond à 0 gr. 01 de glycérine.

25 cc. de SO^4H^2 pur et concentré ; on chauffe pendant vingt minutes, et, après refroidissement, on étend à 250 cc. On prend 20 cc. d'une solution contenant 2.982 p. 100 de sulfate double de fer et d'ammoniaque, et on la titre avec la solution précédente, en employant, comme indicateur, le ferricyanure de potassium.

Le titre de la solution ferroso-ammoniacale employée est tel que 20 cc. représentent 0 gr. 01 de glycérine ; par conséquent, si A est le nombre de cc. de solution de bichromate employée, la teneur pour 100 en glycérine de la solution sera :

$$\left(0.25 - \frac{250}{A}\,0.01\right) \times 500$$

(0.25 est l'équivalent de glycérine représenté par les 25 cc. de la solution de bichromate à 74 gr. 86 par litre).

Dosage de la glycérine dans les lessives résiduelles. — On prend 2 gr. 5 de produit, qu'on étend à 50 cc.; on précipite les chlorures et les impuretés organiques au moyen d'un excès de sous-acétate de plomb liquide ; pour le reste de l'opération, on procède comme ci-dessus, avec cette différence qu'on sépare le sulfate de plomb par le filtre et qu'on concentre la portion filtrée à 25 cc., avant d'ajouter le bichromate et SO^4H^2.

Dosage des sels. — Les auteurs évaporent, sur une petite flamme, 2 gr. 5 de l'échantillon dans une capsule de platine tarée ; lorsque le résidu est sec, ils le carbonisent en chauffant pendant quelques secondes à une température peu élevée ; la cendre noire est épuisée par l'eau ; le résidu insoluble, recueilli sur un filtre, est lavé à deux ou trois reprises, puis incinéré, avec le filtre, dans la capsule employée précédemment ; la solution est filtrée, et les eaux de lavage réunies sont versées dans la capsule et évaporées à siccité ; le tout est ensuite calciné avec précaution et pesé.

Pour analyser approximativement les glycérines, les auteurs ont dressé une formule qui permet de calculer le pourcentage de glycérine d'après la densité et la teneur en sels de la glycérine brute. Les impuretés organiques, telles que les matières colorantes, les matières saponifiées, etc., sont représentées par une constante qu'il faut déduire de la densité du produit brut à 15 degrés, et qui est d'autant plus grande que la quantité de glycérine est plus petite :

Constante	A = 0.012	pour les glycérines	brutes	contenant	de 78 à 83 0/0	de glycérine.
—	B = 0,015	—	—	—	de 65 à 77 0/0	—
—	C = 0.023	—	—	—	de 50 à 64 0/0	—

On multiplie le pour cent de sels par 0.0073 ; on ajoute au produit la valeur A, B ou C, et on déduit la somme de la densité.

Par exemple, pour une glycérine brute de densité = 1.3048, contenant 10.96 pour 100 de sels, la teneur en glycérine pure

étant supposée comprise entre 78 et 83 pour 100, on se servira de la constante A, et on aura la formule :

$$1.3048 - [A + (0.0073 \times 10.96)] = 1.2128.$$

Dosage de l'acide tartrique. — M. JOHN MOSZCZENSKI (*Journal of the Soc. of chemical industry*, 1898, p. 215). — Le procédé Goldenberg, généralement employé pour le dosage de l'acide tartrique, consiste à décomposer par l'acide chlorhydrique la substance à analyser, de manière à mettre l'acide tartrique en liberté ; on traite par le carbonate de potasse, afin de former un tartrate neutre de potasse ; on ajoute ensuite de l'acide acétique, pour transformer le tartrate neutre en bitartrate, et on précipite ce dernier par l'alcool fort.

Avec ce procédé, le bitartrate obtenu est souillé par les substances que pouvait contenir l'échantillon analysé et qui sont solubles dans HCl, non précipitables par le carbonate de potasse et insolubles dans l'alcool fort.

On évite ces inconvénients par le procédé suivant, que propose l'auteur et qui consiste à décomposer, par SO^4H^2 dilué la substance à analyser, et à traiter ensuite par l'alcool, qui dissout à la fois l'acide tartrique mis en liberté et l'excès de SO^4H^2 ; on filtre, et on ajoute à la liqueur une solution alcoolique d'acétate de potasse, qui précipite l'acide tartrique et SO^4H^2; le précipité est filtré, lavé à l'alcool fort et soumis au titrage.

Il faut éviter d'employer une trop grande quantité de SO^4H^2, pour ne pas obtenir trop de sulfate de potasse mêlé au bitartrate de potasse. On prend environ 1.7 molécule de SO^4H^2 pour 1 molécule de bitartrate de potasse. Avec les substances ordinaires, comme les lies de vin, on prend 26 cc. de SO^4H^2 à 13 pour 100 par 5 gr. de substance.

Il est inutile de prolonger l'action de SO^4H^2.

Pour 5 gr. de substance, on complète le volume de 250 cc. avec l'alcool, qu'on ajoute au mélange trouble résultant du traitement par SO^4H^2 ; on filtre et on peut opérer sur 200 cc. du filtratum.

Il faut avoir soin de ne pas conserver trop longtemps cette solution alcoolique avant de la soumettre au traitement ultérieur, afin d'éviter la formation d'un éther éthylique de l'acide tartrique, que l'acétate de potasse ne transformerait pas en bitartrate de potasse. On filtre donc rapidement cette solution, à laquelle on ajoute une quantité suffisante d'acétate de potasse, et on agite ; afin de diminuer la solubilité du bitartrate formé, on ajoute à la liqueur 5 cc. d'une solution concentrée de chlorure de potassium.

Lorsque le précipité est rassemblé, on décante un peu de la liqueur, qu'on additionne de quelques gouttes d'acétate de potasse, afin de s'assurer qu'il ne reste plus d'acide tartrique

libre. Lorsqu'il ne se forme plus de précipité, on filtre; on lave le précipité de bitartrate de potasse à l'alcool fort, et on soumet au titrage.

Si, en emplissant la fiole jaugée, au début de l'opération, on n'a pas tenu compte des matières en suspension, il faut faire subir au résultat final une correction qui, pour les lies, est de 1 cc. 2 pour 5 gr. de substance.

Il faut encore faire intervenir une autre correction à cause de la solubilité partielle du bitartrate de potasse dans l'alcool. En opérant sur 5 gr. de substance, complétant le volume à 250 cc. et prenant 200 cc. de liqueur filtrée, la perte en acide tartrique est de 0.320, qu'il faut ajouter au résultat.

L'auteur considère sa méthode comme donnant des résultats qui sont inférieurs de quelques dixièmes pour 100 à ceux que donne la méthode de Goldenberg.

Après avoir opéré sur des mélanges artificiels de bitartrate de potasse et d'oxalate de potasse, l'auteur a obtenu, par sa méthode, des chiffres un peu trop élevés, mais l'excès dans le même sens a été plus considérable par le procédé Goldenberg.

Il en est de même dans les cas où l'acide tartrique à doser est contenu dans une substance renfermant en même temps de l'acide phosphorique.

Séparation et dosage de la caféine et de la théobromine. — MM. BRUNNER et LEINS (*Schweizerische Wochenschrift f. Chemie und Pharm.*, 1898, p. 301). — Le procédé préconisé par les auteurs repose sur l'insolubilité de la théobromine argentique $C^7H^7AgAz^4O^2$, obtenue par l'action d'une solution ammoniacale de nitrate d'argent sur la théobromine. Dans ces conditions. la caféine n'est pas précipitée.

Mode opératoire. — On fait bouillir la matière pulvérisée (café, kola, cacao, maté, etc.) pendant une demi-heure avec 500 cc. d'eau, en restituant l'eau au fur et à mesure de l'évaporation ; on ajoute ensuite par petites portions de l'hydrate de plomb fraîchement précipité, jusqu'à décoloration complète du liquide ; on fait bouillir encore pendant un quart d'heure ; on filtre ; on épuise le résidu encore deux fois avec 500 cc. d'eau ; on concentre le liquide jusqu'à un demi-litre et on fait arriver dans la solution encore bouillante de l'acide carbonique, jusqu'à précipitation complète du plomb ; on filtre ; on ajoute un peu de sable quartzeux bien lavé et calciné, et on évapore au bain-marie à siccité. On extrait alors le résidu dans un appareil de Soxhlet pendant six à huit heures par l'éther ; on enlève ce dernier par distillation, et on extrait le résidu trois fois avec 50 cc. d'eau ; on laisse refroidir à 50 degrés ; on filtre ; on évapore dans une capsule à cristallisation et on sèche à 80 degrés. On obtient ainsi un produit parfaitement blanc et sans matière minérale.

Pour séparer ensuite la théobromine de la caféine, on dissout le résidu dans l'eau chaude ; on ajoute du nitrate d'argent et de l'ammoniaque en excès (2 à 3 cc.) pour redissoudre le précipité d'abord formé ; on chauffe dans une capsule en porcelaine à l'abri de la lumière et de la poussière, jusqu'à volatilisation complète de l'ammoniaque ; on laisse refroidir à 30 degrés ; on filtre ; on lave le précipité de théobromine argentique sur un filtre séché à 100 degrés et pesé, et on sèche de nouveau à 100 degrés. On calcule d'après la formule $C^7H^7AgAz^4O^2$. Pour la détermination de l'argent, on calcine le précipité jusqu'à poids constant.

On ajoute au liquide obtenu, après la séparation de la théobromine argentique, du chlorure de sodium, pour enlever l'excès de nitrate d'argent ; on filtre, et on évapore au bain-marie à siccité. On enlève au résidu la caféine par extraction avec l'éther ; on évapore et l'on sèche à 100 degrés.

Pour obtenir de bons résultats, il faut avoir soin de bien séparer au moyen de l'hydrate de plomb les matières étrangères et d'éviter la poussière ; si non, il est impossible d'éviter une réduction d'argent métallique, ce qui fausse naturellement l'analyse.

Parmi les chiffres que donnent les auteurs, pour établir l'exactitude de la méthode, nous relevons les suivants :

A 10 gr. de café de glands, on a ajouté 0 gr. 1 de caféine et 0,05 de théobromine.

	calculé	trouvé
Théobromine et caféine. .	0,15	0,148—0,149
Théobromine argentique.	0,079650	0,078—0,080
Théobromine.	0.05	0,0496
Caféine.	0,10	0,101

Les résultats suivants ont été obtenus avec des substances pures.

		trouvé
Théobromine employée.	0.2	0,1988—0.1996—0,2000
Caféine. »	0,5	
» anhydre	0,4575	0,458 — 0,4585—0,459

La méthode paraît donc être d'une grande exactitude.

X. R.

Recherche de l'acide salicylique dans le vin, la bière, etc. — M. A. ABRAHAM (*Journ. de pharm. de Liège*, juin 1898, p. 173). — La réaction de l'acide salicylique sur le perchlorure de fer perd de sa netteté lorsqu'on opère en présence du tannin.

En employant la méthode de Röse, on enlève généralement à la bière des produits qui réagissent avec le chlorure ferrique, et cela s'explique par la présence du maltol, qui, comme l'acide salicylique, donne une réaction violette. L'auteur, en vue d'étudier l'influence du maltol, a opéré de la manière suivante.

100 gr. de malt torréfié et moulu, introduits dans un ballon à

distillation, sont distillés dans un courant de vapeur d'eau. La liqueur distillée donne la réaction violette avec le chlorure ferrique.

Heureusement, d'autres réactions permettent de distinguer l'acide salicylique du maltol : on peut recourir avec certitude à celle indiquée par Jorissen, qui consiste en une coloration rouge que donne l'acide salicylique, lorsqu'on ajoute au liquide qui en contient 4 ou 5 gouttes d'acide acétique, 4 ou 5 gouttes d'une solution de nitrite de potasse au 1/10 et 1 goutte de solution de sulfate de cuivre au 1/10. L'eau bromée et le réactif de Millon ne donnent pas de résultats concluants.

Pour rechercher l'acide salicylique dans le vin, le tannin masquant la coloration violette, l'auteur conseille d'opérer de la façon suivante :

On épuise 200 cc. de vin par un mélange d'éther et d'éther de pétrole. Le résidu de l'évaporation est repris par 15 cc. d'eau distillée et 5 cc. d'acide phosphorique sirupeux. Cette solution est introduite dans un ballon à distillation terminé par un réfrigérant de Liebig. On distille les 3/4 du volume contenu dans le ballon. Dans ces conditions, l'acide salicylique passe en partie à la distillation. On le recherche alors dans le distillat au moyen du chlorure ferrique, de l'eau bromée et par la réaction de M. Jorissen. Cette méthode permet de retrouver 0 gr. 08 d'acide salicylique par litre en présence de 10 p. 100 de tannin.

Nouvelle réaction de l'acide urique. — M. GIGLI (*Pharmaceutische Zeit.* 1898, p. 337). — Lorsqu'on veut rechercher les phosphates dans l'urine au moyen du réactif nitro-molybdique, le précipité qui se forme n'est jamais d'un jaune pur, comme le phospho-molybdate obtenu en toute autre circonstance ; il est toujours coloré en vert sale. Si l'on dissout ensuite ce précipité dans la soude ou dans l'ammoniaque, la solution, au lieu d'être incolore et limpide, est toujours colorée en bleu. L'auteur attribue ce fait au pouvoir réducteur de certaines substances de l'urine. En recherchant quelles sont ces substances, il a trouvé que l'acide urique est le principal et pour ainsi dire l'unique agent de cette réduction. C'est ainsi que des solutions d'acide urique pur dans le phosphate de soude, les deux éléments étant dans les mêmes proportions que dans l'urine normale, lui ont donné des résultats identiques à ceux de l'urine. Pourtant une légère portion de la réduction doit être due à la présence de la créatinine. Sur ces observations, Gigli a élaboré une méthode volumétrique de dosage de l'acide urique. Celle-ci ne paraît ni pratique ni avantageuse dans ses résultats. Aussi nous nous bornons à signaler la réaction qui peut être intéressante, qualitativement. C. F.

Recherche de l'acétone dans l'urine. — M. STUDER (*Schweizerische Wochenschrift f. Chemie*, 1898, n° 14). — La recherche de faibles quantités d'acétone dans l'urine par le procédé de Studer est basée à la fois sur la méthode de Legal et sur celle de Dragendorf.

50 cc. d'urine sont distillés avec 5 cc. de SO^4H^2 étendu. On recueille le distillatum dans un tube à réaction plongé dans un verre d'eau froide. Lorsque 3 cc. environ ont distillé, on interrompt la distillation ; on ajoute au distillat 6 à 10 gouttes de nitroprussiate de soude à 10 p. 100 fraîchement préparé, et 1 à 2 gouttes de lessive de soude (jusqu'à réaction sensiblement alcaline). L'acétone, dans ces conditions, donne une coloration rouge purpurine. En son absence, le liquide reste jaune d'or ou jaune-orangé. Dans le cas de traces très faibles d'acétone, la coloration peut être intermédiaire et, partant, douteuse. On ajoute alors 6 à 8 gouttes d'acide acétique; s'il y a de l'acétone, il se produit une coloration rouge-vin, s'il n'y en a pas, la coloration est jaune d'or.

C. F.

Nouvelle réaction de la formaldéhyde. — M. D. VITALI (*Bollettino chimico farmaceutico*, 1898, p. 321). — Si l'on ajoute à 1 cc. d'une solution, même très étendue, de formaldéhyde son volume d'une solution à 4 p. 100 de chlorhydrate de phénylhydrazine, on obtient, plus ou moins rapidement, suivant le degré de dilution, un trouble jaunâtre.

Le précipité, lavé sur le filtre, se dissout dans l'alcool absolu, et la solution abandonne, par évaporation spontanée, des cristaux incolores en prismes ou tables rhombiques, isolés ou entrelacés, rappelant les cristaux d'azotate d'urée ou de cholestérine.

Essai de l'ergotine falsifiée par le rob de sureau. — CEPPELINI (*Orosi*, 1898, p. 47). — Une solution aqueuse de rob de sureau acidulée par SO^4H^2, communique à l'essence de térébenthine une coloration verdâtre. L'ergotine peut être falsifiée avec 30 p. 100 de rob de sureau, sans que ses caractères soient beaucoup modifiés en apparence.

M. J. Ceppelini pratique la recherche de la manière suivante: dissoudre à froid 1 gr. d'ergotine dans 6 cc. d'eau distillée acidulée par 30 gouttes de SO^4H^2 ; ajouter 10 cc. d'essence de térébenthine; agiter fortement; laisser reposer pendant 1 heure ; filtrer sur un filtre mouillé à l'essence de térébenthine.

Avec l'ergotine pure, la couche d'essence est incolore et la solution aqueuse prend la couleur du vin de Marsala.

En présence de rob de sureau, l'essence est d'un vert jaunâtre, plus ou moins intense, et la solution aqueuse rouge vineux. On peut ainsi déceler 10 p. 100 de rob de sureau.

Recherche des poisons végétaux dans les analyses légales. — M. von SENKOVSKY (*Zeits. f. analyt. Chemie* 1898, p. 359). — La plupart des réactions caractéristiques des poisons végétaux extraits des cadavres sont masquées, en partie du moins, par des matières protéiques entraînées avec eux et qui, elles-mêmes, donnent, avec les réactifs, des précipités et des colorations diverses. L'auteur, pour éviter ce grave inconvénient, indique la méthode suivante :

100 gr. de foie et d'intestins, finement découpés, sont arrosés avec 100 cc. d'eau franchement acidulée par l'acide tartrique, puis abandonnés pendant 24 heures, pendant lesquelles on a soin de les agiter fréquemment. Au bout de ce laps de temps, le liquide est séparé par pression de la partie solide, filtré, et le produit filtré, légèrement louche, est mélangé avec une solution fraîchement préparée de 10 p. 100 de tannin, autant que possible exempt d'acide gallique. Pour éviter d'ajouter un trop grand excès de tannin, on verse celui-ci par cc., au moyen d'une burette, jusqu'à ce qu'un essai filtré ne se trouble plus par la solution de tannin. Pour 100 gr. de parties de cadavre, on emploie d'habitude 10 à 15 cc. de solution tannique à 10 p. 100. Immédiatement après, on ajoute une quantité de poudre de peau en rapport avec la quantité de tannin introduite, et l'on abandonne pendant plusieurs heures, en agitant fréquemment, pour favoriser la décomposition des tannates d'alcaloïdes. Dans ces conditions, les combinaisons des matières protéiques avec le tannin restent inaltérées, et seuls les alcaloïdes passent en solution. Il suffit alors de les enlever de cette solution par un solvant convenable, éther ou chloroforme, et de les caractériser ensuite après évaporation du dissolvant. Il faut avoir soin de maintenir le liquide acide pendant toute la durée de ces opérations.

F. S.

BIBLIOGRAPHIE

Dérivés tartriques du vin, par le Dr P. Carles, prof. agrégé de l'Université de Bordeaux, 2e édition, (chez M. Féret et fils, libraires à Bordeaux et chez les Libraires associés, 13, rue de Buci, Paris). Prix : 2 fr. 50, franco par poste, 2 fr. 75. — Ce petit livre de 112 pages, unique de son espèce, a été écrit pour toutes les personnes qui s'intéressent aux déchets du raisin et du vin. Son principal but est de guider scientifiquement l'industrie des tartres, industrie spécialement française, qui, jusqu'ici, s'appuyant exclusivement sur l'empirisme, menaçait d'être absorbée par l'Allemagne, l'Angleterre et même New-York. Comme on va le voir, les pharmaciens n'ont pas été oubliés dans ce traité, puisque M. Carles leur marque des moyens chimiques propres à extraire tout l'acide tartrique des marcs de vendange durant l'année entière, et leur enseigne les

moyens d'analyser les produits tartriques de vente courante dans les régions vinicoles.

Voici, au surplus, les titres des principaux chapitres que l'auteur met en relief dans cette deuxième édition :

1° Indication de traitements chimiques faciles des marcs de raisin et des lies, afin d'en extraire les combinaisons tartriques qu'il renferment.

2° Nouveau mode de conversion du tartrate de chaux en bitartrate de potasse. Le principe de cette méthode a été donné par l'auteur il y a déjà plus de vingt ans.

4° Façon de préparer le noir animal destiné à la tartrotechnie et à la décoloration des vins et des vinaigres,

5° Manière simple de préparer des crèmes de tartre à 99, 99,50 et 99,75 pour 100, ce qui était jusqu'à présent le monopole des américains.

6° Filtrage des cuites de tartre.

7° Diverses méthodes d'essai des tartres et matières tartreuses, avec commentaires.

14° Considérations sur le choix de la meilleure méthode de dosage de l'acide tartrique selon la nature de la matière tartreuse.

20° Les déchets d'usine des tartriers.

Les diamants du Cap, par L. de Launay, ingénieur des mines, professeur à l'Ecole des mines. 1 vol. in-8 de 226 pages avec 49 figures. Prix : 10 fr. (Baudry et Cie, éditeurs, 15, rue des Saints-Pères). — L'auteur donne d'abord l'historique et l'organisation commerciale actuelle de l'industrie diamantifère au Cap.

Il passe ensuite à la géologie des gisements et discute les opinions émises antérieurement ; puis il étudie le mode d'exploitation et de traitement, le personnel ouvrier, etc. Il résume brièvement ce qui est relatif aux autres régions diamantifères : Brésil, Indes, Australie, Bornéo, etc., et termine par un examen général de l'origine géologique du diamant.

De même que dans ses précédents ouvrages : *Traité des gîtes métallifères* et *Les mines d'or du Transvaal*, M. de Launay a fait preuve de grande érudition. A part la clarté du style, la concision et la netteté dans l'exposé d'un nombre considérable de faits, il faut louer, dans son ouvrage *Les diamants du Cap*, maints aperçus originaux, le plus souvent à propos d'observations sur le terrain même, qui frappent le lecteur à chaque instant.

Ce livre sera lu avec profit. Ajoutons que de nombreuses figures facilitent la lecture du texte, et mentionnons, entre autres, d'intéressantes photographies des mines de Kimberley aux divers stades de l'exploitation.

L. G.

Etude scientifique et juridique sur les combustions spontanées, réelles ou supposées, spécialement au cours de transports par chemins de fer ou par eau (faits, théories, expériences, mesures de précautions à prendre, réglementation, contestations, jurisprudence), par E. Tabaries de Grandsaignes, 1 vol. grand in-8 de 250 pages (Baudry, éditeur, 15, rue des Saints-Pères). Prix : 7 fr. 50. — La question des combustions spontanées a donné lieu à de nombreux travaux disséminés dans un grand nombre de publications spéciales. Le livre de M. de Grandsaignes est un travail d'ensemble sur la

question, où se trouvent les documents parus depuis deux siècles. Cet ouvrage n'est cependant pas une compilation, et la personnalité de l'auteur s'en dégage dans un grand nombre de remarques inédites, de documents utiles, d'expertises, de recherches nouvelles sur le degré de combustibilité et le mode de combustion de certaines matières, etc.

La partie juridique y est parfaitement traitée.

L'ouvrage de M. de Grandsaignes aura certes un grand succès, en raison de l'enseignement pratique qui s'en dégage. A ce point de vue, les chimistes et physiciens, les exploitants des mines, les agriculteurs, les armateurs et assureurs, les transporteurs, les ingénieurs, les experts, les magistrats des juridictions criminelle, correctionnelle, civile, administrative et commerciale, les défenseurs des parties intéressées, ces dernières elles-mêmes, qui se trouvent fréquemment dans une véritable obscurité lorsqu'il s'agit d'apprécier un fait particulier inopinément survenu, pourront rencontrer rapidement dans cet ouvrage, sinon la solution, du moins les bases d'un examen sérieux des questions qui les intéressent. C'est à ce titre surtout que nous recommandons le livre de M. de Grandsaignes.

Manufacture lyonnaise de matières colorantes. Supplément à l'ouvrage *Les couleurs diamine.*

Le rouge diamine 10B. Avril 1898. — Ce rouge s'emploie sur coton en teignant au bouillon avec addition de 2 p. 100 de carbonate de soude et 20 p. 100 de sulfate de soude.

Le rouge diamine 10B peut servir également pour la teinture des articles laine et coton, soie et coton, de la même façon que les autres couleurs diamine de la manufacture lyonnaise.

La solidité au lavage est bonne. Il se ronge facilement au sel d'étain et à la poudre de zinc; il est compté parmi les colorants les plus solubles.

Bruns nitrazol-diamine, G, B, RD et BD, copulés. Juin 1898. — Ces bruns sont facilement solubles.

On teint avec addition de 2 p. 100 de carbonate de soude et 20 p. 100 de sulfate de soude. Après teinture, on rince, puis on copule avec le nitrazol C ou avec la paranitraniline C sur un nouveau bain et à froid.

Les échantillons encartés dans les fascicules donnent une idée de la beauté de ces couleurs.

Bulletin de l'Union amicale des anciens élèves de l'Ecole de chimie de Bordeaux — En 1891, M. Gayon, professeur de chimie agricole à la Faculté des sciences de Bordeaux, a contribué à fonder dans cette ville, avec M. Joannis, qui était professeur à la même Faculté à cette époque, une Ecole de chimie appliquée à l'industrie et l'agriculture. Les anciens élèves de cette Ecole ont eu l'heureuse idée de se grouper et de former entre eux une Union amicale. Cette Association a été définitivement constituée en 1897, et elle affirme aujourd'hui son existence par la création d'un *Bulletin*, qui doit avoir à la fois un caractère scientifique et professionnel, et auquel nous sommes heureux de souhaiter la bienvenue.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Formule de Fleischmann pour l'analyse du lait. — Sur la demande de plusieurs de nos lecteurs, nous publions la formule proposée par Fleischmann pour la détermination de l'extrait sec du lait, en fonction du beurre et de la densité.

Soit :

E l'extrait p. 100 de lait.
B le beurre p. 100 —
D la densité du lait.

On a :

$$E = 1,173\,B + 2,71\left(100 - \frac{100}{D}\right)$$

d'où l'on peut déduire :

$$B = \frac{ED + 271 - 271D}{1,173D}$$

et

$$D = \frac{271}{1,173B + 271 - E}$$

Erratum. — Page 161, ligne 21, lire : *dilution au 1/10000e* au lieu de *dilution au 1/1000e*.

Liste des brevets d'invention relatifs à la chimie demandés en France du 19 avril 1897 au 17 mai 1898 (1).

227.433. — 26 avril 1898. — **Compagnie parisienne de couleurs d'aniline.** — Procédé de fabrication des éthers de l'acide indoxylcarbonique.

277.503. — 29 avril 1898. — **Meyrueis.** — Perfectionnements à la fabrication électro-chimique de la soude, du chlore et de leurs dérivés.

277.771. — 9 mai 1898. — **Société Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer et Co.** — Procédé pour la préparation des oxhydroquinones.

277.774. — 9 mai 1898. — **Compagnie parisienne de couleurs d'aniline.** — Procédé de fabrication d'ortho et de para-amidobenzylidèneaniline, de leurs homologues et de leurs acides sulfoniques, ainsi que de la préparation des aldéhydes ortho et para-amido-benzoïques à l'aide de ces corps.

277.854. — 29 avril 1898. — **Société Kalle et Co.** — Procédé pour la production du cinnamylmétacrésol.

278.013. — 17 mai 1898. — **Société Kalle et Co.** — Procédé de fabrication des homologues des éthers alcoyliques de la pyrocatéchine.

(1) Communication de MM. Marillier et Robelet, Office international pour l'obtention des brevets d'invention en France et à l'étranger, 42, boulevard Bonne-Nouvelle, Paris.

Le Gérant : C. CRINON.

Laval. — Imp. parisienne L. BARNÉOUD & Cie.

TRAVAUX ORIGINAUX

Nouvelle méthode pour la détermination de la densité des corps pulvérulents

Par M. Em. Lenoble.

Les méthodes actuellement employées pour la détermination de la densité des corps en poudre sont imparfaites. La méthode du voluménomètre, qui est certainement la meilleure, laisse encore beaucoup à désirer. Les principales causes d'erreur auxquelles elle donne lieu sont dues (1) :

1° A l'énergie variable avec laquelle les poudres absorbent et retiennent l'air atmosphérique, ce qui rend complètement impossible la détermination exacte de la poussée exercée par l'air sur la poudre, car une partie de cet air est emprisonnée entre les particules de la matière. Il modifie donc le volume de la poudre et peut également peser sur le plateau de la balance.

2° A la difficulté qu'on éprouve à maintenir constante la température pendant toute la durée d'une expérience. Une différence de 1 degré entraîne une erreur de 2 cc. sur la détermination du volume.

Il fallait donc :

1° Éliminer complètement l'air, par conséquent immerger la poudre dans un liquide ne la dissolvant pas et placer ensuite l'appareil dans le vide.

2° Opérer à température constante.

A l'aide de la méthode ordinaire du flacon, pour la détermination de la densité des corps solides, on peut éviter la plupart de ces causes d'erreur ; mais il reste encore la poussée de l'air. Nous avons tourné la difficulté en plaçant la poudre dans le flacon à densité, au lieu de la mettre à côté, comme on a l'habitude de le faire, et en éliminant la valeur de la poussée de l'air par le calcul.

A). — Cas d'une poudre insoluble dans l'eau. — Les appareils nécessaires pour cette opération sont : 1° une balance sensible, permettant d'apprécier le 1/2 milligramme et pouvant supporter un peu plus de 100 grammes sur chaque plateau ; 2° un flacon à densité d'une capacité d'environ 50 cc.

Le tube portant le trait de repère est muni d'un bouchon rodé à l'émeri, permettant l'obturation complète de l'appareil.

(1) Voir *Cours élémentaire de manipulations de physique*, par A. Witz, 2e édition, 1895, p. 78. — Gauthier-Villars et fils, éditeurs.

Mode opératoire. — Sur l'un des plateaux de la balance, on place une tare convenable, comprenant autant que possible un flacon à densité semblable à celui qui sert pour l'opération. Dans l'autre plateau, on établit successivement l'équilibre avec :

1° Le flacon bouché (rempli d'air) et des poids marqués ;

2° Le flacon à moitié rempli de la poudre dont on veut déterminer la densité (contenant, en outre, de l'air) et des poids marqués ;

3° Le flacon bouché contenant la substance, de l'eau distillée jusqu'au trait de repère et des poids marqués ;

4° Le flacon bouché, plein d'eau distillée et des poids marqués.

Pour chaque opération, il faut avoir soin de mettre le flacon en communication avec un appareil à faire le vide, jusqu'à l'expulsion complète de l'air atmosphérique, et de n'y laisser rentrer que de l'air sec. Toutes nos opérations ont été effectuées avec une trompe à vide de M. le professeur Lescœur ; elle nous a donné complète satisfaction. L'agitation du flacon, ou de petites secousses données avec précaution, favorisent beaucoup le départ de l'air.

Le flacon est ensuite placé, pendant une vingtaine de minutes, dans un milieu à température constante, afin que toutes les déterminations soient effectuées dans les mêmes conditions.

Enfin, l'équilibre de température étant obtenu, on enlève l'eau jusqu'au trait de repère, on bouche le flacon, on l'essuie, on le place pendant quelques instants dans la cage de la balance, puis on procède à la pesée.

Calcul. — Désignons par :

T, le poids de la tare,

F, le poids du flacon vide,

P, le poids du corps introduit dans le flacon,

A, le poids de l'air remplissant le flacon pendant la première opération,

A', le poids de l'air restant dans le flacon après l'introduction du corps,

E, le poids de l'eau remplissant le flacon,

E', le poids de l'eau contenue dans le flacon, en même temps que le corps,

a, le poids d'un centimètre cube d'air, dans les conditions de l'expérience,

d, la densité de l'eau, dans les mêmes conditions,

p_1, p_2, p_3, p_4, les poids marqués, *corrigés de la poussée de l'air*, successivement employés pour établir l'équilibre,

D, la densité cherchée.

Les opérations, précédemment décrites, fournissent les relations suivantes :

$$T = F + A + p_1$$
$$T = F + P + A' + p_2$$
$$T = F + P + E' + p_3$$
$$T = F + E + p_4$$

qui donnent trois équations :

$$A + p_1 = P + A' + p_2$$
$$A + p_1 = P + E' + p_3$$
$$A + p_1 = E + p_4$$

D'autre part, le volume V du corps peut s'exprimer successivement comme suit :

$$V = \frac{P}{D}$$
$$V = \frac{A - A'}{a}$$
$$V = \frac{E - E'}{d}$$

Ces trois relations fournissent encore deux équations :

$$P\,a = A\,D - A'\,D$$
$$P\,d = E\,D - E'\,D$$

Nous possédons, par conséquent, le système suivant de cinq équations :

$$A + p_1 = E + p_4$$
$$A + p_1 = P + E' + p_3$$
$$A + p_1 = P + A' + p_2$$
$$P\,a = A\,D - A'\,D$$
$$P\,d = E\,D - E'\,D$$

à cinq inconnues : E, E', A', P et D.

En éliminant successivement les quatre premières inconnues, on obtient pour valeur de la densité :

$$D = \frac{d\,(p_1 - p_2) - a\,(p_4 - p_3)}{(p_1 - p_2) - (p_4 - p_3)}$$

ou en posant $\dfrac{p_1 - p_2}{p_4 - p_3} = m$

$$D = \frac{d\,m - a}{m - 1}$$

Remarque. — La sixième inconnue A s'élimine dans le cours des opérations. On pourrait, d'ailleurs, la déterminer directement en jaugeant le flacon avec de l'eau distillée, et, en appelant V le volume, on aurait $A = V\,a$.

De cette façon, les principales causes d'erreur disparaissent, puisque :

1° La poussée de l'air sur la poudre est éliminée par le calcul ;

2° L'air imprégnant la poudre est expulsé par le vide ;

3° L'opération s'est faite à température constante .

B) Détermination de la densité d'un corps pulvérulent soluble dans l'eau. — Quand la poudre est soluble dans l'eau, même partiellement, il faut choisir comme véhicule un autre liquide, tel que l'alcool, le chloroforme, l'éther, le sulfure de carbone, la benzine, etc.

Si la densité du liquide, dans les conditions de l'expérience, est connue, la formule précédemment obtenue s'applique intégralement ; d est alors la densité du liquide qui remplace l'eau distillée.

Mais, si cette densité est inconnue ou si l'on désire la déterminer, il faut effectuer une cinquième opération, en tarant le flacon rempli d'eau distillée.

Les données du problème sont, dans ce cas, les suivantes (en conservant les mêmes notations et en appelant S et S′ les poids du nouveau liquide) :

$$T = F + A + p_1$$
$$T = F + P + A' + p_2$$
$$T = F + P + S + p_3$$
$$T = F + S + p_4$$
$$T = F + E + p_5$$
$$V = \frac{P}{D}$$
$$V = \frac{A - A'}{a}$$
$$V = \frac{S - S'}{d}$$
$$d = \frac{S}{E}$$

On en tire, en posant $\frac{p_1 - p_2}{p_4 - p_3} = m$

$$D = \frac{d\,m - a}{m - 1}$$

$$\text{et } d = \frac{A + p_1 - p_4}{A + p_1 - p_5}$$

Préparation d'une solution titrée d'aldéhyde éthylique

Par M. X. Rocques

On a besoin, pour effectuer le dosage colorimétrique de l'aldéhyde éthylique, d'avoir une liqueur alcoolique titrée de ce corps, et on se sert, en général, d'une solution dans l'alcool à 50° renfermant 50 milligrammes d'aldéhyde par litre. Or, il est difficile de se procurer de l'aldéhyde pure ; ce corps se polymérise assez rapidement ; de plus, il bout à 21 degrés, ce qui rend, surtout en été, sa manipulation délicate et sa pesée exacte difficile.

J'ai cherché à préparer cette solution de manière à ce qu'elle offre plus d'exactitude et, sur le conseil de M, Cormimbœuf, j'ai pris comme point de départ l'aldéhydate d'ammoniaque.

L'aldéhydate d'ammoniaque $CH^3 - CH\left\langle {}^{OH}_{AzH^3} \right.$ se présente sous forme de beaux cristaux rhomboédriques, fusibles à 70-80 degrés, très solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther et que les acides dilués décomposent en régénérant l'aldéhyde.

Je purifie d'abord l'aldéhydate d'ammoniaque pur du commerce, en le broyant, à plusieurs reprises, dans un mortier avec de l'éther anhydre et en décantant chaque fois ce dissolvant. On fait ensuite sécher l'aldéhydate à l'air libre, puis dans le vide sur l'acide sulfurique.

On pèse 1 gr. 386 d'aldéhydate sec (cette quantité correspond à 1 gr. d'aldéhyde) ; on introduit la matière dans un petit ballon jaugé de 100 cc., et on fait dissoudre à froid dans environ 50 cc. d'alcool pur à 96°. Quand la solution est opérée, on ajoute 22 cc.7 d'acide sulfurique normal dans l'alcool pur à 96°. Il se produit aussitôt un précipité de sulfate d'ammoniaque. On complète le volume à 100 cc. avec l'alcool pur à 96° ; puis on ajoute en plus 0 cc. 8 d'alcool, de manière à compenser le volume occupé par le sulfate d'ammoniaque formé (il se produit, en effet, 1 gr. 50 de sulfate d'ammoniaque, dont la densité est de 1,76). On agite, on laisse déposer jusqu'au lendemain et on filtre. On a ainsi une solution d'aldéhyde à 1 p. 100 dans l'alcool pur à 96°. On la dilue ensuite avec la quantité d'eau et la quantité d'alcool pur à 50° nécessaires pour obtenir une solution à 50 milligr. par litre.

TABLEAU indiquant les méthodes d'examen et les limites de potabilité

	MATIÈRES MINÉRALES FIXES (En milligrammes par litre)						MATIÈRES ORGANIQUES EN GÉNÉRAL.		MATI AZO (En m par l
		DEGRÉ HYDROTIMÉTRIQUE.							AZ NIT
	Résidu salin à 110° (4 heures).	total.	permanent (après 1/2 heure d'ébullition.)	Chlorures en chlorure de sodium.	Sulfates en sulfate de chaux.	Phosphates.	En milligr. d'oxygène cédé par le permanganate pour brûler la matière organique d'un litre d'eau. — *En milieu alcalin.* Procédé A. Lévy. — Par différence sur 100 et 200 cc. d'eau.	En milligr. d'oxygène cédé par le permanganate pour brûler la matière organique d'un litre d'eau. — *En milieu acide.* Procédé Kubel-Tiemann. — Par différence sur 100 et 200 cc. d'eau.	NITR — *En n de po* — Pro Grand Lajoux rimétri — Form de p d'amm que pa de l'ac fo-ph sur le de 1 d'eau; ajout l'amm que, la volume et ex par co trie a type.
Eau pure.....	80 à 200.	5° à 15°.	2° à 5°.	3 à 15.	10 à 20.	Néant.	Moins de 1.	Moins de 1.	10 à
Eau potable..	200 à 500.	15° à 30°.	5° à 12°.	15 à 70.	20 à 50.	Néant.	De 1 à 2.	De 1 à 3.	20 à
Eau suspecte.	500 à 800.	30° à 50°.	12° à 18°.	70 à 150.	au-dessus.	Traces.	De 2 à 4.	De 3 à 5.	30 à
Eau mauvaise.	Plus de 1.000.	Plus de 50°.	Plus de 18°.	Plus de 150.	au-dessus.	Présence.	Plus de 4.	Plus de 5.	Plus

1. Dans ce tableau, tous les chiffres de potabilité sont exprimés en milligrammes par litre.
2. Isolés, la plupart de ces chiffres n'ont pas grande signification : mais rapprochés, ils permettent de conclure avec assez de certitude.
3. Le contrôle chimique et bactériologique des eaux d'alimentation pourrait être effectué très pratiquement et périodiquement en le limitant au degré hydrotymétrique, au dosage des chlorures, à la détermination des matières organiques au permanganate en milieu alcalin, et à la numération des bactéries avec caractères généraux de la culture.

potables

ppliquer dans l'analyse chimique et microbienne des eaux d'alimentation.

MATIÈRES AZOTÉES (En milligrammes par litre).			OXYGÈNE (en milligrammes par litre).	ESPÈCES BANALES par cent. cube.	BACILLES suspects.	INOCULATION aux animaux.
OTE TRIQUE ITRITES *nitrite potasse.* 'rocédé mann et isse. Colo- ètrie. rmation brun de aylène par ion d'une tion chlor- rique (q. outtes) de ›rhydrate métaphé- ne-diami- ur un vo- ne déter- é d'eau et . SO⁴H² au ; par colo- ètrie avec ype.	AZOTE AMMONIACAL Distiller 500 cc. d'eau avec magnésie, recueillir des portions de 50 cc. jusqu'à ce qu'il ne passe plus d'ammoniaque. Sur chaque portion, titrer par la méthode de Nessler. Additionner ces résultats et ramener au litre en multipliant par 2. On exprime en AzH^3 par litre. (Procédé Nessler).	AZOTE ALBUMINOÏDE ou ORGANIQUE (Urée, germes, etc.) Le résidu du dosage précédent (azote ammoniacal) est additionné de 50 cc. d'une solution bouillie de 8 gr. de permanganate de potasse et 200 gr. potasse par litre ; on opère comme pour l'azote ammoniacal. On exprime en AzH^3 par litre. (Procédé Wanklyn et Chapmann).	Se dose facilement dans les eaux par la pipette de Montsouris de A. Lévy. PRINCIPE. Formation à l'abri de l'air, au sein d'un volume d'eau connu, d'une quantité déterminée de protoxyde de fer ; celui-ci s'empare instantanément de l'oxygène dissous et se transforme en partie en peroxyde ; dissolution du mélange des deux oxydes dans SO^4H^2 étendu et titrage de l'excès de protoxyde de fer au permanganate de potasse.	La numération sera effectuée sur gélatine nutritive à 22° ensemencée à l'aide de dissolutions à 1/10, 1/100 et 1/500. Les plaques seront examinées chaque jour et les colonies comptées le plus tard possible, mais avant l'envahissement par les liquéfiants. Une eau qui cultive rapidement, en donnant en grand nombre des colonies vigoureuses, dégageant des gaz infects, devra être rejetée.	Il n'existe pas d'espèces banales à proprement parler, et il est prudent de se tenir constamment en garde contre le retour possible à la virulence des espèces qui vivent ordinairement dans l'eau à l'état de saprophytes. Le bactérium coli, qui offre une gamme de virulence très variée, sera caractérisé et différencié du bacille typhique par ses cils, la réaction indolnitreuse, la fermentation des sucres et la coagulation du lait, et si possible l'action des sérums.	Inoculation intrapéritonéale à un cobaye d'environ 300 gr. de 1 cc. d'une culture de l'eau filtrée sur toile de platine. Cette culture sera obtenue en ajoutant 10 cc. d'eau à examiner à 100 cc. d'une solution de peptone à 2 % et en maintenant à l'étuve pendant 48 heures à 37°. Au bout de ce temps, on peut admettre qu'on a ainsi la somme des virulences de tous les germes contenus dans l'eau.
Néant.	Traces.	Néant.	De 10 à 12.	0 à 100.	Les eaux potables ne doivent pas contenir de bacilles suspects bien caractérisés ni de bactéries putrides, et on n'admettra qu'un petit nombre de liquéfiants fluorescents.	L'inoculation au cobaye ne devra pas l'influencer. Si le cobaye se rétablit difficilement ou succombe, l'eau sera déclarée suspecte ou mauvaise.
0 de mgr.	Moins de 1.	Moins de 1/10 de mgr.	De 10 à 12.	100 à 2.000.		
s de 2/10 e mgr.	De 1 à 2.	De 1/10 à 2/10 de mgr.	De 8 à 10.	2.000 à 5.000.		
s de 5/10. e mgr.	Plus de 2.	Plus de 2/10 de mgr.	Moins de 8.	Plus de 5.000.		

NOTA. Actuellement, plusieurs de ces limites sont peut-être un peu sévères, et, si on les appliquait rigoureusement, l'approvisionnement en eau potable de beaucoup de villes serait fort compromis ; aussi, les donnons-nous surtout comme but à atteindre dans le choix de nouvelles sources à capter, ou d'eaux de surface à améliorer.

Détermination de la maladie de l'acescence des vins

Par M. Ch. Durand,
pharmacien principal de la Marine.

Depuis quelques années, les chimistes attachent avec raison une très grande importance à la détermination des acides volatils dans les vins.

Les vins français de bonne constitution contiennent, en général, peu d'acides volatils; leur acidité est due presque en totalité aux acides fixes qui forment en moyenne les 9/10 de l'acidité totale, exprimée en acide sulfurique.

Les vins d'Algérie et de Tunisie, au contraire, contiennent une plus grande quantité d'acides volatils; ces derniers arrivent parfois à atteindre et quelquefois à dépasser le tiers de l'acidité totale. De pareils vins ont un goût légèrement acide; ils sont souvent clairs et limpides, et l'examen microscopique ne révèle pas toujours d'une façon bien nette le ferment acétique.

Tout vin dans lequel on aura trouvé une quantité anormale d'acides volatils devra être tenu pour suspect; ce vin pourra être l'objet d'une consommation immédiate, mais on ne pourra pas garantir sa bonne conservation. Cependant un négociant en vins, aussi bien qu'une Administration, aura tout intérêt à savoir si le vin qu'il achète en provision est de bonne conservation et si ce liquide n'est pas atteint de la maladie de l'acescence.

Voici un moyen très simple pour déterminer, d'une façon absolue, la présence du ferment acétique dans un vin : on prend, avec toutes les précautions désirables, 20 à 25 cc. de vin prélevé dans la partie moyenne et médiane d'un fût. On introduit ce liquide dans un flacon d'Erlenmeyer parfaitement stérilisé et bouché à l'aide d'un tampon de coton fortement introduit dans le col du récipient. Le vin offre, dans ces conditions, une grande surface et un large contact avec l'air du récipient. Dans le but de favoriser le développement de ce ferment, aérobie par excellence, on place le flacon dans une étuve de d'Arsonval, et on l'y maintient pendant quatre jours à la température de 25 à 28 degrés.

Si, au bout de ce temps, le vin a conservé sa limpidité, s'il ne sent pas le vinaigre, si le voile acétique ne s'est pas révélé, on peut être certain que ce vin n'est pas atteint de la maladie de l'acescence et qu'il est, à cet égard, susceptible de bonne conservation. Si, au contraire, le vin s'est troublé, si l'on perçoit une odeur acétique, le vin aura pris une saveur franchement acide; naturellement l'acidité aura augmenté et l'examen microscopique révèlera,

surtout dans le voile acétique, des ferments très actifs, disposés souvent en chapelets sinueux caractéristiques.

Il sera toujours prudent d'opérer comparativement sur un échantillon témoin, préparé avec le même vin, qu'on aura eu préalablement le soin de stériliser en le chauffant dans un flacon d'Erlenmeyer, fermé *ut supra*, jusqu'à une température voisine de l'ébullition, en ayant bien soin, après refroidissement, d'agiter circulairement ce flacon, de façon à incorporer de nouveau, dans la masse du liquide, la petite quantité d'alcool qui se serait condensée sur les parois du récipient.

Cinquante échantillons de vin ont été ainsi examinés ; ils étaient tous parfaitement limpides ; 43 étaient atteints de la maladie de l'acescence, et leur richesse en acides volatils était beaucoup plus élevée que celle des 7 échantillons qui avaient résisté à l'épreuve ci-dessus décrite.

Pour terminer, il est bon d'ajouter que les vins examinés étaient de qualité très ordinaire (26 à 28 francs l'hectolitre) et qu'ils étaient, pour la plupart, originaires de l'Algérie et de la récolte de 1897.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Recherche et séparation des bases alcalino-terreuses, de la magnésie et de l'oxyde de manganèse en présence des acides formant avec ces bases des sels insolubles. — M. A. VILLIERS (*Bull. Soc. Chim.*, 5 avril 1898, p. 710). — Dans la recherche qualitative des bases, le précipité obtenu en additionnant d'ammoniaque la liqueur provenant du traitement par l'hydrogène sulfuré, après peroxydation du fer en présence de chlorhydrate d'ammoniaque, peut avoir une composition complexe. S'il ne contient que du fer, du chrome et de l'aluminium, en l'absence des acides formant des sels insolubles avec des bases telles que la chaux, il peut renfermer, dans le cas contraire, de la chaux, de la baryte, de la strontiane, du manganèse et de la magnésie. On est donc obligé de suivre deux marches différentes pour l'étude de ce précipité ammoniacal ; on peut cependant, d'après l'auteur, obtenir un précipité ne contenant que les trois sesquioxydes.

Parmi les acides pouvant entraîner la précipitation par l'ammoniaque des bases autres que les trois sesquioxydes, il est facile d'éliminer l'acide silicique par évaporation à sec en présence d'HCl. On peut également débarrasser la liqueur, après traitement

par l'hydrogène sulfuré, des acides organiques carbonisables (tartrique et citrique). Les borates étant très solubles en présence de sels ammoniacaux, il est inutile de séparer l'acide borique. Il reste donc l'acide oxalique, qu'on peut détruire soit par calcination, soit par l'action de AzO^3H et HCl et d'un sel de manganèse. Enfin, il y a l'acide phosphorique, qu'on peut séparer à l'état de phosphate ferrique, en se plaçant dans des conditions convenables, bien que cette méthode ne soit utilisée que pour sa séparation d'avec les alcalis. L'acide phosphorique ne peut être séparé complètement à l'état de phosphate ferrique des terres et du manganèse, en liqueur acétique, que si l'on se trouve en présence d'un très grand excès de fer ; si non, il peut y avoir un entrainement dû à la formation de sels doubles insolubles dans l'acide acétique.

En résumé, l'auteur donne la marche suivante :

On détruit par calcination les matières organiques ; on élimine la silice par évaporation à sec en présence d'HCl.

On recherche l'acide phosphorique par le molybdate d'ammoniaque sur une petite partie.

On recherche ensuite l'acide oxalique :

1° En l'absence d'acide phosphorique, on recherche l'acide oxalique par un sel de chaux et l'acétate de soude. Dans ce cas, la recherche des bases se continue comme d'ordinaire et l'on précipite les sesquioxydes par l'ammoniaque.

2° En présence d'acide phosphorique, l'acide oxalique sera décelé par un dégagement de CO^2 au moment où l'on peroxyde par AzO^3H la liqueur provenant du traitement par l'hydrogène sulfuré additionnée d'HCl et contenant du manganèse ; si la liqueur ne contient pas ce dernier métal, on ajoute à une portion de la liqueur quelques gouttes de chlorure de manganèse et on fait le même essai.

On élimine l'acide phosphorique à l'état de phosphate ferrique, en même temps qu'on sépare les trois sesquioxydes. On neutralise légèrement par l'ammoniaque ; on redissout le précipité dans le moins possible d'HCl ; puis on ajoute une petite quantité d'acétate alcalin. S'il se forme un précipité, on ajoute une petite quantité de perchlorure de fer, jusqu'à ce que la liqueur redevienne limpide ; on vérifie si une goutte d'acétate ne produit plus de précipité.

On dilue avec de l'eau et on fait bouillir quelques instants, en ajoutant au besoin un peu d'acétate pour rendre la liqueur incolore. On filtre ensuite, en maintenant l'ébullition, pour éviter l'action de l'acide carbonique de l'air.

On chauffe de nouveau la liqueur avec un excès d'ammoniaque, et, s'il se forme un nouveau précipité, on le recueille et on le réunit au précédent.

On recherche ensuite les sesquioxydes dans le précipité, et

dans la liqueur filtrée et concentrée, les bases des groupes suivants, y compris les bases alcalino-terreuses et le manganèse.

X. R.

Décomposition des phosphates monobarytique et monocalcique par l'eau à 100 degrés. — M. G. VIARD (*Comptes rendus* du 18 juillet 1898, p. 178). — M. Joly a démontré, en 1884, que les phosphates monobasiques alcalino-terreux sont partiellement décomposés en présence de l'eau en acide phosphorique et phosphate bibasique qui se décompose à son tour dans l'eau bouillante.

L'auteur a recherché si la décomposition des phosphates monobasiques avait lieu par l'eau à 100 degrés, comme par l'eau froide. Il conclut de ses essais que, pour le *phosphate monobarytique*, le rapport R de l'acide phosphorique total à l'acide combiné croît rapidement avec le poids de sel pour les faibles concentrations, puis plus lentement, et devient enfin sensiblement constant et égal à 2,8. Le précipité est constitué par du phosphate bi-barytique pur, tant que la solution n'est pas saturée. La décomposition a donc lieu à 100 degrés, de même qu'à froid, les nombres seuls diffèrent.

Pour le *phosphate monocalcique*, le rapport R croît rapidement, d'abord, pour devenir ensuite constant et égal à 2,34. Tant que la saturation n'est pas atteinte, le précipité est uniquement formé de phosphate bicalcique anhydre, insoluble dans l'acide acétique, tandis que la décomposition par l'eau froide donne du phosphate bicalcique hydraté, soluble dans l'acide acétique.

Recherche de la falsification des farines de blé par l'examen microscopique. — M. Eug. COLLIN (*Journal de pharmacie et de chimie*, des 1er et 15 août et 1er septembre 1898). —L'examen microscopique peut donner d'utiles indications pour la recherche des falsifications dont les farines de blé sont l'objet; mais il exige une connaissance approfondie de la structure anatomique du grain de blé, et c'est pour avoir méconnu les détails de cette structure que certains experts ont considéré comme suspectes des farines irréprochables.

Avant d'aborder le chapitre dans lequel il traitera des fraudes que l'examen microscopique des farines permet de déceler, M. Collin montre quelle est la structure anatomique du grain de blé, et il décrit tous les éléments qu'on peut retrouver dans les farines pures de froment.

I. *Structure anatomique du blé.* — Lorsqu'on examine la section transversale d'un grain de blé, vers le milieu de sa hauteur et du côté de sa face dorsale, on observe de dehors en dedans :

1° *L'épicarpe* (*e*), formé d'une rangée de cellules tabulaires,

irrégulières, allongées dans le sens de la largeur du grain, à parois épaisses ; vers l'extrémité supérieure du grain, ces cellules sont irrégulières dans leur direction comme dans leur forme, et on constate la présence de poils nombreux, coniques, unicellulaires, flexueux, pourvus de parois lisses et épaisses, présentant une cavité presque linéaire, qui s'élargit brusquement à la base en forme de bulbe ou d'entonnoir.

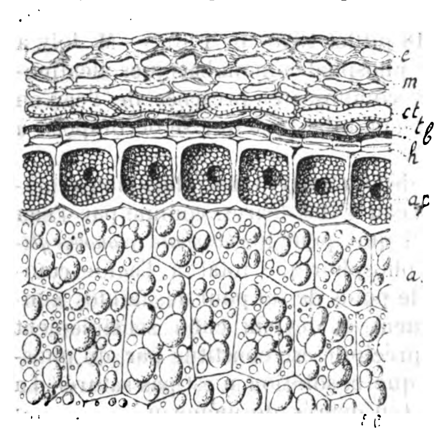


Fig. 1.— Section transversale du grain de blé. *e* épicarpe. — *m* mésocarpe. — *ct* cellules transversales.— *t* cellules tubulaires.— *b* enveloppe brune de la graine. — *h* couche hyaline. — *ap* assise protéique. — *a* albumen.

2° Le *mésocarpe* (*m*), formé de plusieurs rangées de cellules dont les plus extérieures ressemblent à celles de l'épicarpe, tandis que les plus intérieures s'en distinguent en ce qu'elles sont généralement irrégulières dans leur forme et leur direction et que leurs parois sont plus minces ; quelques-unes sont légèrement sclérifiées (*sc*, fig. 2).

3° L'*enveloppe* (*ct*), formée d'une rangée de cellules désignées sous le nom de *cellules transversales* ; sur une section transversale, ces cellules sont allongées dans la direction tangentielle ; leurs parois sont pourvues de ponctuations apparentes et sont moins épaisses que celles des cellules de l'épicarpe. Examinées de face (fig. 2), ces cellules sont allongées perpendiculairement au grand axe du fruit (longueur moyenne 120 à 140 μ).

Sur plusieurs points, et surtout sur la face dorsale du grain, on observe, au-dessous des cellules transversales, des cellules dont les formes sont variables, rappelant parfois celles d'un tube ou d'un gourdin et qu'on désigne sous le nom de *cellules tubulaires ;* ces cellules (*t*, fig. 1) ne se rencontrent pas sur tous les points de la face interne des cellules transversales ; vues sur une section transversale, elles apparaissent comme de petits cercles à parois minces ; vues de face, elles affectent la forme de tubes irréguliers (*t*, fig. 2), sinueux ou ondulés, isolés les uns des autres ou reliés entre eux par des expansions latérales.

L'ensemble des téguments ci-dessus énumérés constitue l'enveloppe du fruit ; les éléments qui suivent appartiennent à la graine ; ce sont :

4° L'*enveloppe extérieure de la graine* ou *enveloppe brune* (*b*), composée de deux couches de cellules rectangulaires, colorées en brun

ou en jaune ; vues de face (fig. 2), ces cellules paraissent munies de parois minces ; elles sont sept à huit fois plus longues que larges ; leur direction est régulière dans une même couche.

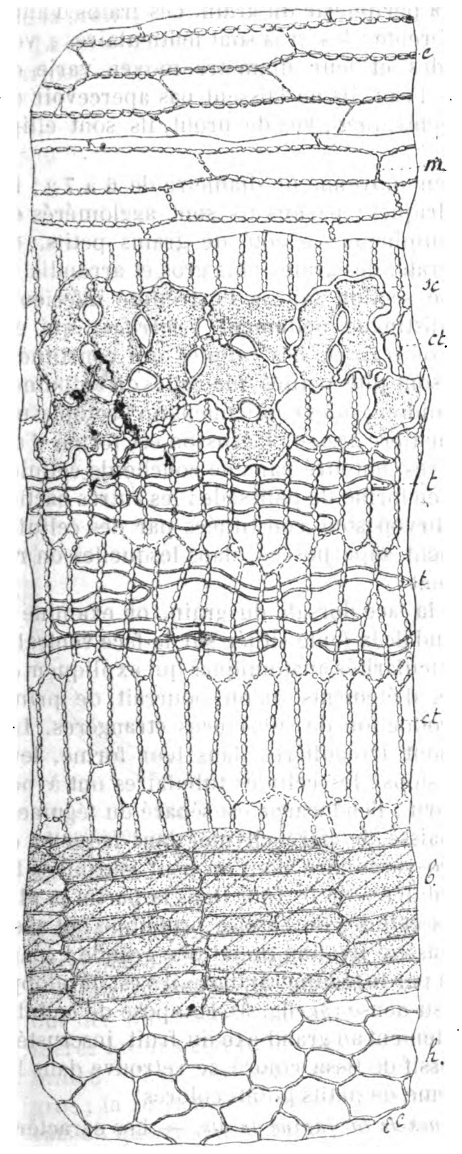


Fig 2.— Téguments du grain de blé vus de face. *e* épicarpe.— *m* mésocarpe.— *sc* céllules scléreuses. — *ct* cellules transversales. — *t* cellules tubulaires. — *b* enveloppe brune de la graine. — *h* couche hyaline.

5° L'*enveloppe hyaline* (*h*), constituée par une rangée de cellules qui, dans une section transversale (fig. 1), sont rectangulaires, allongées dans la direction tangentielle ; elles ont un lumen linéaire ; leurs parois latérales sont minces, tandis que les parois interne et externe sont épaisses ; vues de face, ces cellules sont polygonales et irrégulières.

6° L'*assise protéique* ou *couche à aleurone* (*ap*), composée d'une rangée de cellules cubiques, à parois épaisses ; on a dit à tort que c'étaient des *cellules à gluten* ; elles contiennent des grains d'aleurone agglomérés dans un protoplasma huileux et ayant une dimension de 1 à 3 μ ; ces grains d'aleurone ne se colorent pas en bleu au contact de l'iode ; ils se dissolvent dans l'acide sulfurique et la potasse.

7° L'*albumen* (*a*), constitué par un tissu de cellules polygonales, irrégulières, allongées, remplies de grains d'amidon mé-

langés avec du gluten, la proportion de ce dernier élément augmentant du centre à la périphérie du grain. Les grains d'amidon sont de grosseur différente ; les gros sont lenticulaires ; vus de face, ils sont discoïdes et leur diamètre moyen varie de 28 à 35 μ ; examinés sous l'eau, ils ne laissent pas apercevoir de hile, ni de couches concentriques; vus de profil, ils sont elliptiques.

Les petits grains ont en moyenne un diamètre de 6 à 7 μ ; ils sont arrondis ou polyédriques; parfois ils sont agglomérés en amas plus ou moins volumineux; à côté de grains petits, on trouve, dans ces agglomérats, des grains plus gros et arrondis.

Lorsqu'on observe une section faite à l'extrémité inférieure d'un grain de blé, on distingue nettement l'*embryon*, qui est entouré par le *scutellum* ou *écusson*, Les cellules qui constituent l'écusson et le cotylédon sont plus petites que celles de l'albumen et ne renferment pas d'amidon ; elles contiennent un protoplasma granuleux et un peu de matière grasse. L'écusson est formé d'un tissu de cellules irrégulières, entouré par une couche de cellules régulièrement disposées en forme de palissade; les autres parties du cotylédon et de l'embryon sont constituées par des cellules plus petites, régulièrement superposées, dans lesquelles on remarque un noyau apparent.

Si, au lieu d'examiner la face dorsale du grain, on examine la partie qui constitue le fond de la fente située sur la face ventrale, on constate alors des particularités anatomiques qui expliquent la présence, dans la farine, d'éléments qu'on pourrait, de prime abord, attribuer à l'introduction de substances étrangères. Les cellules de l'épicarpe sont irrégulières dans leur forme, leur direction et leurs dimensions; les cellules tubulaires ont à peu près complètement disparu ; l'endocarpe est séparé du tégument coloré par une lame épaisse de parenchyme, dans laquelle on observe un faisceau fibro-vasculaire dont on peut retrouver les éléments dans la farine blutée à 80 p. 100. Dans la partie la plus profonde de la fente, les cellules de l'assise protéique ont aussi perdu leur régularité ; l'assise hyaline prend une grande expansion; dans le repli formé par le tégument coloré, il s'est développé un massif puissant de tissu dense (*pi*, fig. 3), composé de cellules petites, allongées parallèlement au grand axe du fruit, inscrustées de pigment brun; ce massif de tissu coloré se retrouve dans les farines secondes sous forme de petits points colorés.

II. *Caractères anatomiques de la farine de blé.* — Les caractères anatomiques de la farine de blé diffèrent suivant le taux d'extraction, certains éléments des enveloppes du fruit et de la graine se trouvant en proportion d'autant plus considérable que le taux d'extraction est plus élevé.

Dans la farine première (taux d'extraction 60 à 70 p. 100), on ne retrouve guère que de l'amidon, mélangé avec quelques débris

de l'*assise protéique* (*couche à aleurone*) (*ap*, fig. 1 et 4) et des fragments très ténus et peu nombreux des enveloppes du fruit et de la graine : les débris de l'embryon y sont rares.

La plus grande partie de l'amidon qui constitue les belles farines se trouve en grains isolés, mais on y observe les agglo-

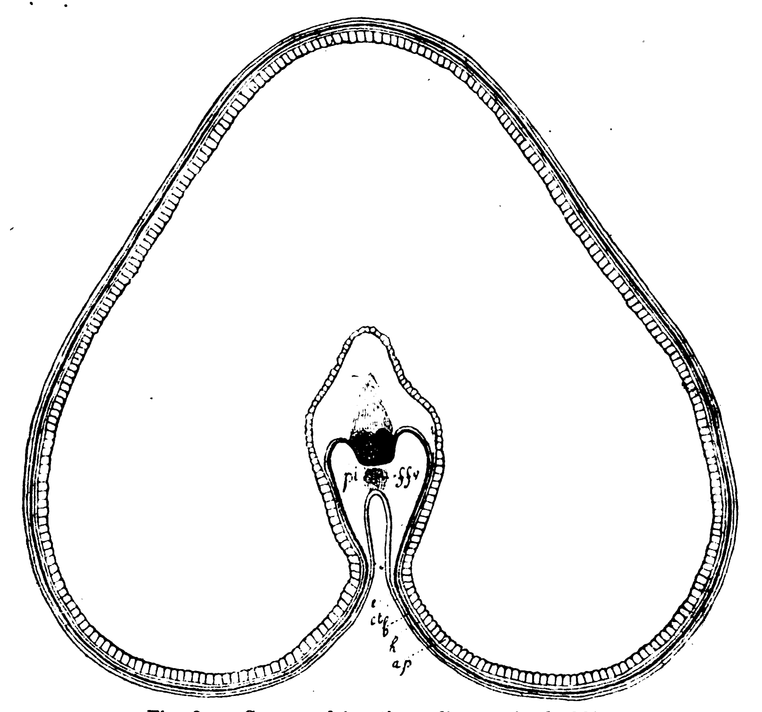


Fig. 3. — Coupe schématique d'un grain de blé.
e épicarpe. — *ct* cellules transversales. — *b* enveloppe brune. — *h* couche hyaline. — *ap* assise protéique. — *pi* massif de pigment. — *ffv* faisceau fibro-vasculaire.

mérats de forme irrégulière, à contour mal défini, dont il a été parlé plus haut ; la dimension de ces agglomérats varie avec le nombre de grains qui les constituent, et les grains eux-mêmes ont des dimensions variables ; ces grains sont souvent petits, serrés les uns contre les autres, déformés et polyédriques, et, au milieu d'eux, on rencontre quelques grains arrondis et plus gros ; la présence de ces grains arrondis différencie les agglomérats en question des grains composés de l'amidon de riz, qui sont formés de la réunion de grains nettement anguleux et de dimension uniforme.

Les débris de l'*assise protéique* (*couche à aleurone*) (*ap*, fig. 1 et 4) sont formés soit de cellules brisées et en partie vides, soit de cellules entières et pleines de grains d'aleurone, qui sont

anguleux, de grosseur uniforme, et qu'on pourrait confondre avec des grains d'amidon de riz, dont ils se distinguent en ce qu'ils prennent une teinte jaune brun (et non bleue) avec la teinture d'iode, et une teinte rose avec la teinture de cochenille (*al*, fig. 4).

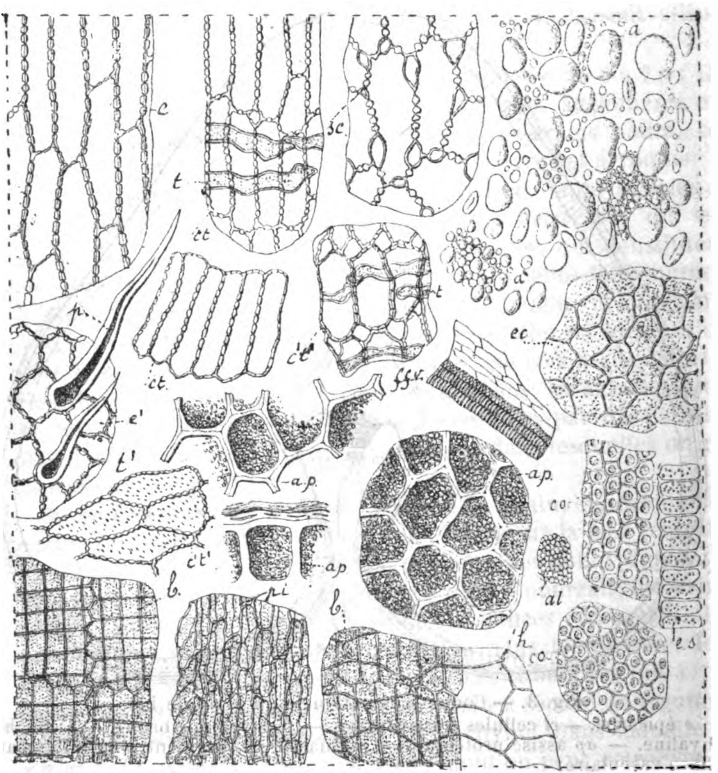


Fig. 4. — Eléments anatomiques de la farine de blé.

ee' épicarpe.— *p* poils.— *sc* cellules scléreuses.— *ct* et *c't'* cellules transversales.— *t* cellules tubulaires.— *b* enveloppe brune de la graine.— *h* couche hyaline.— *ap* assise protéique.— *al* aleurone.— *a* amidon. — *ec* écusson.— *es* enveloppe de l'écusson. — *co* cotylédon. — *ffv* faisceau fibro-vasculaire.

Les téguments du fruit sont représentés, dans la farine au taux d'extraction de 60 à 70 p. 100 : 1° par des cellules de l'*épicarpe* (*e*, fig. 1, 2, 3 et 4), allongées, à parois épaisses et ponctuées, quelquefois accompagnées de *poils* (*p*, fig. 4), dont nous avons indiqué les caractères ;

2° Par des cellules du *mésocarpe*, qui, comme nous l'avons dit, ressemblent à celles de l'épicarpe et dont quelques-unes sont sclérifiées (*m*, fig. 1 et 2, *sc*, fig. 2 et 4). Ces cellules scléreuses peuvent faire soupçonner la présence d'une matière étrangère ;

on les reconnaît à leur forme irrégulière, à l'épaisseur de leurs parois ponctuées et aux méats intercellulaires qu'elles laissent entre elles ;

3° Par des *cellules transversales* (*ct*, fig. 1, 2, 3 et 4), reconnaissables à la régularité de leur forme et de leur direction et à la ponctuation de leurs parois ; en *c't'* (fig. 4) se trouvent représentés des débris de ces mêmes cellules, qui sont moins régulières ; ces cellules proviennent de la face ventrale du grain ;

4° Par des *cellules tubulaires* (*t*, fig. 1, 2 et 4), longues, sinueuses, souvent adhérentes aux cellules transversales, et reconnaissables par leur direction perpendiculaire à celle de ces dernières.

L'enveloppe de la graine est représentée, dans la farine de blé, par des cellules de l'*enveloppe brune* (*b*, fig. 1, 2, 3 et 4), qui sont allongées, à parois minces, souvent adhérentes aux cellules tubulaires appartenant à l'enveloppe du fruit et à la couche *hyaline* (*h*, fig. 1, 2, 3 et 4).

On retrouve fréquemment, dans la farine pure, des débris de l'*écusson* qui entoure l'embryon, lesquels se présentent sous l'aspect d'un groupe de cellules disposées en forme de palissade ou de cellules polygonales irrégulières, à parois minces.

Les diverses parties de l'*embryon* (cotylédon, tigelle et radicule) se présentent, dans la farine, sous l'aspect de petites cellules polygonales, superposées et contenant un noyau très apparent.

On trouve parfois, dans la farine pure, des débris très fortement colorés en brun (*pi*, fig. 3 et 4), provenant du massif de *pigment* qui se trouve au fond de la fente du grain de blé. On peut encore y retrouver de petites *trachées* (*tr*, fig. 4), provenant du *faisceau fibro-vasculaire* (*ffv*, fig. 3) placé dans le voisinage du massif de pigment,

Le taux d'extraction d'une farine peut être assez exactement apprécié au moyen de l'examen microscopique, en se basant sur la proportion relative des éléments anatomiques autres que l'amidon.

Pour procéder à cet examen, M. Collin conseille d'opérer de la manière suivante : après avoir bien mélangé et délayé dans l'eau l'échantillon à examiner, on en prélève plusieurs prises d'essai. qu'on étale sur des lames de verre dans de la glycérine additionnée d'une goutte d'acide acétique ; on procède à un premier examen microscopique, qui permet d'apprécier si tous les grains d'amidon présentent les caractères de l'amidon de blé ; lorsqu'on est fixé sur ce point, on chauffe la préparation pendant quelques secondes sur une lampe à alcool, jusqu'à ébullition ; on examine de nouveau au microscope, et on distingue alors nettement les éléments étrangers à l'amidon, qui s'est transformé en empois transparent. Avec un grossissement de 120 diamètres, on peut

apprécier la proportion de ces éléments ; avec un grossissement de 300 diamètres, on peut les caractériser.

III. *Falsification de la farine de blé.* — Les fraudes qu'on fait subir à la farine de blé consistent, soit à substituer à la farine de bonne qualité une farine plus ou moins vieille ou plus ou moins avariée, soit à l'additionner d'une farine fournie par une autre céréale, soit à y introduire une poudre minérale, comme le plâtre. Quant à l'addition de la sciure de bois, elle se présente assez rarement.

Grâce à l'examen microscopique, on peut reconnaître les farines vieilles ou avariées ; il permet de distinguer, dans ces farines, des grains d'amidon dépassant les proportions ordinaires, plus ou moins exfoliés ou déchiquetés et facilement attaquables par la potasse diluée à 1,75 p. 100 ; mais les indications les plus sûres sont fournies par le dosage et l'appréciation du gluten.

Les farines de céréales substituées à la farine de blé dans un but frauduleux sont celles de seigle, de maïs, d'orge et de riz.

De ces farines, celle de seigle est celle qui offre, au point de vue de la structure, la plus grande analogie avec celle du blé, ainsi qu'on peut s'en convaincre en examinant la figure 5. Les parois des diverses cellules sont plus ou moins épaisses, plus ou moins sinueuses, mais ce sont là des moyens de différenciation insuffisants ; d'autres caractères différentiels sont plus importants : d'une part, la cavité des poils s'élargit progressivement de la pointe à la base, au lieu de s'élargir brusquement à la base comme dans le blé ; d'autre part, les grains d'amidon de seigle sont plus gros que ceux du blé (36 à 40, et même 50 μ) ; leur contour est plus nettement arrondi ; beaucoup d'entre eux présentent un hile à quatre ou cinq branches, qu'on n'observe jamais dans l'amidon de blé ; quelques-uns (surtout les plus petits ou ceux de grandeur moyenne) ont la forme d'une cloche ou d'un verre à ventouse. Pour apprécier l'importance d'une fraude par addition de farine de seigle, on peut comparer le nombre de grains caractéristiques ou étoilés qu'on observe dans un nombre égal de préparations faites avec des farines suspectes et avec des types de farine de blé additionnés de farine de seigle en proportions connues.

D'après des observations faites par M. Ch. Lucas, la présence de la farine de seigle exerce une influence considérable au point de vue de la possibilité d'isoler le gluten ; il a pris une farine de blé contenant 24,60 p. 100 de gluten ; il a additionné cette farine de 6 p. 100 de farine de seigle, et il n'a pu alors isoler que 22,80 p. 100 de gluten ; avec une addition de 10 p. 100, il n'a isolé que 20,40 p. 100 ; la quantité de gluten a ainsi diminué progressivement, et elle est tombée à zéro pour un mélange contenant 38 p. 100 de farine de seigle.

Sous ce rapport, la farine d'orge se comporte comme la farine de seigle.

Lorsqu'il s'agit de reconnaître la présence de la farine de riz dans la farine de blé, la forme des grains d'amidon fournit un élément d'appréciation d'une valeur incontestable. L'amidon de riz se présente sous trois formes : 1° les grains simples, très pe-

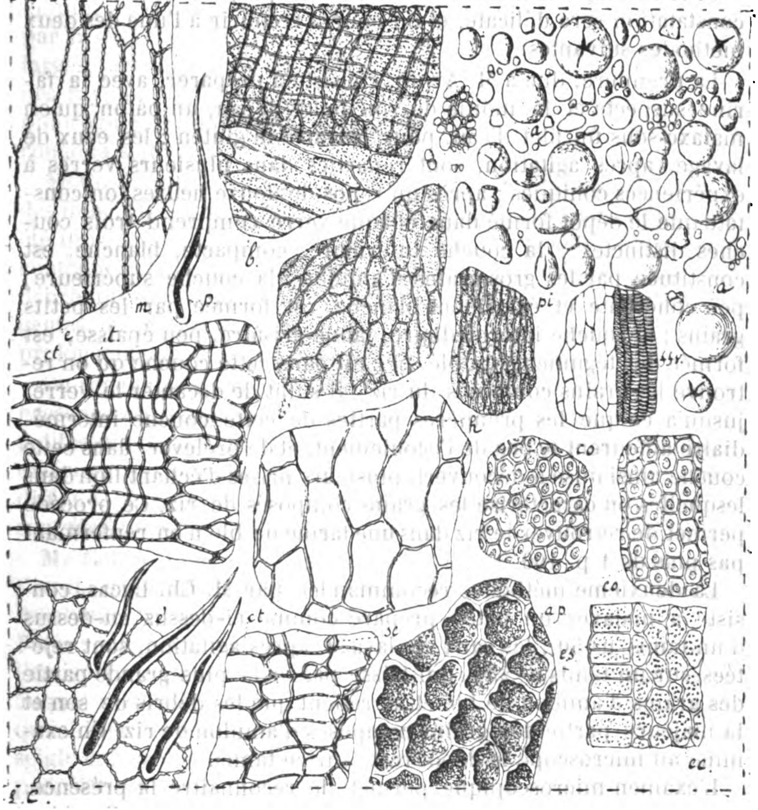


Fig. 5. — Eléments de la farine de seigle.

ee' épicarpe. — *m* mésocarpe. — *p* poils. — *ct* cellules transversales. — *t* cellules tubulaires. — *bb'* enveloppe brune de la graine. — *pi* pigment. — *ffv* faisceau fibro-vasculaire. — *h* couche hyaline. — *ap* assise protéique. — *co* cotylédon. — *ec* fragments de l'écusson. — *a* amidon.

tits, anguleux, de forme et de dimension régulières (4 à 6, quelquefois 8 μ) ; 2° les grains composés, de forme ovale, quelquefois mamelonnés, composés d'un nombre variable de grains (de 6 à 100), dont la forme et les dimensions sont régulières ; 3° les grains agglomérés, qui constituent des masses plus ou moins volumineuses, affectant quelquefois la forme des cellules qui les contenaient.

Les grains agglomérés, ainsi que les grains composés, peuvent être confondus avec les masses d'aleurone ; ces dernières se distinguent en ce qu'elles ont, en général, une apparence irisée qu'on n'observe pas dans les grains de riz ; en cas de doute, il faut recourir aux réactions dont nous avons parlé (teinture d'iode et teinture de cochenille).

Si le mélange de farine de riz est fait en proportion discrète, la constatation sera délicate, et on pourra recourir à l'une des deux méthodes suivantes :

La première, due à M. Arpin, consiste à préparer, avec la farine suspecte et la moitié de son poids d'eau, un pâton qu'on malaxe sous un filet d'eau, pour extraire le gluten ; les eaux de lavage, après agitation, sont réparties dans plusieurs verres à expériences coniques ; après un repos de douze heures, on constate que le dépôt formé dans chaque verre comprend trois couches distinctes ; la couche inférieure, compacte, blanche, est constituée par les gros grains d'amidon ; la couche supérieure, peu cohérente et également blanche, est formée par les petits grains ; la couche intermédiaire, jaune-grisâtre, peu épaisse, est formée des téguments du blé, et c'est dans cette couche qu'on retrouve les grains composés du riz ; il suffit de décanter le verre, jusqu'à ce que les premières parties de cette couche intermédiaire afffeurent le bec de l'écoulement, et de prélever, dans cette couche ainsi mise à découvert, plusieurs prises d'échantillon dans lesquelles on caractérise les grains composés de riz. Ce procédé permet de retrouver le riz dans une farine de blé n'en renfermant pas plus de 1 p. 100.

La deuxième méthode, recommandée par M. Ch. Lucas, consiste à malaxer un pâton préparé comme ci-dessus au-dessus d'un tamis n° 50 ; les eaux de lavage, après agitation, sont rejetées sur un tamis n° 250, qui laisse passer la plus grande partie des grains d'amidon de blé et ne retient que les débris de son et la majeure partie des grains composés d'amidon de riz. On examine au microscope le dépôt resté sur ce tamis.

L'examen microscopique permet de reconnaître la présence, dans la farine de blé, de l'amidon de maïs ; les grains d'amidon de maïs sont de forme anguleuse, lorsqu'ils proviennent de la partie cornée du grain ; la forme est arrondie dans la partie farineuse ; les uns et les autres grains ont un hile arrondi ou étoilé très apparent ; leur dimension est de 14 à 20 et quelquefois 28 μ.

La farine d'orge sert très rarement à falsifier la farine de blé. Les grains d'amidon d'orge sont plus petits que ceux de blé. Quelques-uns d'entre eux portent des stries concentriques peu apparentes ; d'autres ont un contour réniforme ; on retrouve dans la farine d'orge des fragments de la balle qui recouvre le fruit et qui sont caractérisés par la forme sinueuse ou dentelée des cellules qui constituent l'épiderme supérieur de cette enveloppe ; d'autre

part, la couche à aleurone est disposée sur deux ou trois rangées.

La présence de la sciure de bois est caractérisée par la présence des fragments organisés provenant du bois qui a fourni la sciure ; la sciure de pin ou de sapin se révélera, au microscope, par la présence de trachéides aréolées ; la sciure de peuplier ou de tout autre arbre du groupe des dicotylédones se reconnaîtra par la présence de vaisseaux rayés ou ponctués plus ou moins larges, accompagnés de fibres, recouverts ou entrecroisés par des rayons médullaires. M. Le Roy a conseillé l'emploi de la phloroglucine additionnée d'acide phosphorique, qui colore en rouge la sciure.

M. Collin a eu l'occasion de rencontrer, dans quelques farines, des débris de corozo, mais ces débris avaient vraisemblablement été introduits accidentellement par un sac mal nettoyé qui avait contenu de la poudre de corozo destinée au fleurage du pain. Ces débris présentent des cellules à parois très épaisses, très réfringentes, cannelées ou entrecoupées par de larges et nombreux prolongements de leur lumen étoilé.

On rencontre encore dans le blé des débris de nielle, dont la présence est due à un criblage défectueux ; on observe alors de petites piquetures noirâtres ou brunes, provenant du tégument extérieur des graines. La constatation de cette impureté est assez difficile, parce que les cellules du tégument de la nielle se réduisent facilement en poudre impalpable.

M. Collin mentionne aussi la possibilité de la présence de l'ivraie dans la farine, et il signale une découverte faite récemment par M. Guérin, préparateur à l'École de pharmacie de Paris ; celui-ci aurait constaté que, entre la couche hyaline et l'assise protéique de l'ivraie, il se développe un champignon auquel il attribue les accidents toxiques dont on a accusé jusqu'ici l'ivraie, et cela par analogie avec ce qui se passe pour le seigle enivrant, qui doit ses propriétés à un champignon décrit par MM. Prillieux et Delacroix, sous le nom d'*Endoconidium temulentum*. M. Guérin a constaté que le mycélium du champignon de l'ivraie prend une coloration bleue au contact du *bleu dit de coton* : cette réaction permet de reconnaître la présence de débris de l'ivraie dans une farine qui aurait déterminé des symptômes d'empoisonnement.

Caractérisation de quelques polyphénols usuels. — M. DENIGÈS (*Bull. Soc. pharm. de Bordeaux*, août 1898, p. 241). — L'auteur indique les procédés suivants, qui permettent de caractériser rapidement quelques polyphénols usuels :

1° *Procédé au sulfate mercurique.* — On dissout dans un tube à essais 5 centigr. du polyphénol à essayer dans 2 cc. d'eau et on

additionne cette solution de 3 cc. du réactif mercurique [1], puis on agite.

on obtient un précipité	jaune citron	*pyrogallol.*
	blanc jaunâtre	*phloroglucine.*
on n'obtient pas de précipité : le liquide	devient rapidement jaune, jaune rouge, puis rouge brun	*pyrocatéchine.*
	reste incolore ou se colore à peine en jaune verdâtre. On porte à l'ébullition; le liquide devient jaune rougeâtre	*hydroquinone.*
	reste incolore ou se colore à peine en jaune verdâtre. On porte à l'ébullition; le liquide ne change pas sensiblement ; par immersion dans l'eau froide et repos prolongé, on a un précipité jaune	*résorcine.*

2° *Procedé à la soude.* — On dissout 15 à 20 centigr. de substance dans 3 à 4 cc. d'alcool et on fait couler, le long de la paroi du tube légèrement incliné, 1 cc. de lessive de soude; on examine ensuite la zone de séparation des deux liquides.

a. Il se forme immédiatement un anneau coloré

rouge	surmonté d'un anneau verdâtre ; de plus le mélange agité se colore en vert	*hydroquinone.*
	surmonté d'un anneau blanchâtre ; le mélange agité se colore en brun	*pyrogallol.*
jaune	avec coloration jaune de l'alcool surnageant	*pyrocatéchine.*
blanc		*phloroglucine.*

b. Il ne se forme pas de coloration immédiate, mais, au bout de peu de temps, il apparaît un anneau *vert*. *résorcine.*

3° *Procédé à l'acide sulfurique formolé.* — Le réactif est préparé en mélangeant 1 cc. de formol à 30 p. 100 avec 50 cc. de SO^4H^2 pur. Dans un tube à essais, on verse 2 à 3 cc. de ce réactif et on y projette 5 à 10 centigr. du produit à examiner ; on agite et on obtient une coloration :

rouge	carmin	*pyrocatéchine.*
	sang	*pyrogallol.*
	orangé	*phloroglucine.*
jaune,	puis rouge groseille, avec précipité gélatineux de même couleur	*résorcine.*
jaune brun,	passant à la teinte feuille morte	*hydroquinone.*

X. R.

Dosage du sucre dans les chocolats. — M. CARLES (*Bull. Soc. de pharm. de Bordeaux*, août 1898, p. 233). — On dose généralement le saccharose dans les chocolats en examinant au polarimètre une solution de 5 gr. de chocolat dans 100 cc. d'eau, après traitement par 10 cc. de sous-acétate de plomb.

De la déviation observée, on déduit la quantité de saccharose,

(1) Voir *Annales de Chimie analytique,* mai 1898, p. 165.

que l'on rapporte à 100 gr. du produit. Cette méthode se contrôle en intervertissant la liqueur et dosant le sucre réducteur total au moyen de la liqueur de Fehling. L'auteur pense que les résultats, toujours trop forts de la méthode optique, sont dus aux causes suivantes :

1° On ne tient pas compte du volume qu'occupe le cacao dans la liqueur ;

2° Certains cacaos ont naturellement une déviation dextrogyre sensible ;

3° L'interversion, agissant sur les dextrines, tannins, etc. accompagnant le sucre en solution, fournit un total de sucre supérieur à celui correspondant au saccharose ;

4° Les doses de sous-acétate de plomb sont inutiles et même fort gênantes.

L'auteur propose d'effectuer ce dosage de la façon suivante : on introduit dans un ballon jaugé de 100 cc. 16 gr. 20 de chocolat finement divisé ; on ajoute 80 cc. d'eau et on chauffe au bain-marie pendant une demi-heure. On ajoute ensuite 2 à 3 cc. de sous-acétate de plomb, on agite et on complète le volume après refroidissement. La liqueur filtrée est limpide et incolore. On l'examine au polarimètre, et la formule suivante donne le résultat cherché :

$$N - \frac{N \times 8,10}{100}.$$

N représente le nombre lu, la seconde partie de la formule exprimant la correction due au volume occupé par le cacao dans la liqueur.

On peut également opérer par lavage en prenant 10 gr. de chocolat, que l'on fait digérer pendant une demi-heure, au bain-marie, dans 80 cc. d'eau ; on ajoute 2 cc. de sous-acétate de plomb ; on laisse refroidir et on filtre. Le résidu est repris et traité cinq fois par 25 cc. d'eau ; on complète à 200 cc. et on examine au polarimètre.

Cette méthode, plus longue que la précédente, devrait donner des résultats majorés de 0,50 p. 100 à cause de l'action dextrogyre spéciale du cacao ; mais cette majoration est compensée par les dernières traces de sucre retenu par la matière grasse.

X. R.

Composition moyenne du lait de femme.— M. Ch. MICHEL (*Union pharmaceutique* du 15 septembre 1898).— Les chiffres donnés par les auteurs pour la composition du lait de femme présentent entre eux des écarts considérables, portant sur le beurre, le lactose et les matières albuminoïdes ; ces différences tiennent à des causes multiples, dont les principales sont la race, la constitution, les différents états physiologiques ou pathologiques, le régime alimentaire, l'état de repos ou de travail, l'âge du

lait, etc. Chez une même nourrice, le lait est plus ou moins riche en principes nutritifs, suivant qu'il est pris au commencement ou à la fin de la tétée. D'après plusieurs observateurs, entre autres MM. Forster et de Léon, le beurre est en proportion notablement plus considérable à la fin qu'au commencement de la tétée, ce qui explique que certains expérimentateurs aient signalé le lait de la fin de la tétée comme ayant une densité plus faible que le lait du commencement.

M. Michel a eu l'occasion d'examiner, à la Maternité, une femme dont l'enfant n'augmentait pas de poids ; cette femme n'avait pas donné le sein depuis huit heures ; il le vida et divisa le lait en trois portions, dont la première contenait une quantité de beurre correspondant à 9 gr. 60 par litre ; la deuxième portion en renfermait 16 gr. 40. et la troisième 21 gr. 40.

Ces faits prouvent que, si l'on veut se prononcer sur la valeur d'un lait de femme, il est important de tenir compte de la phase de la traite pendant laquelle l'échantillon a été prélevé.

Le chimiste qui voudrait fixer exactement la composition moyenne du lait de femme, devrait donc recueillir la totalité du lait retiré des seins dans les diverses traites de la journée et faire son analyse sur une portion de ce mélange ; mais cette facon de procéder présente l'inconvénient de priver le nourrisson de sa nourriture. M. Michel a tourné la difficulté en opérant sur un mélange formé de 20 cc. de lait fourni au commencement d'une tétée du matin, 20 cc. prélevés au milieu d'une tétée de midi et 20 cc. pris à la fin d'une tétée du soir.

Généralement, les matières protéiques du lait sont calculées par différence, en retranchant du poids représentant l'extrait sec la somme des poids représentant les sels, le beurre et le lactose ; cette façon de procéder est mauvaise et donne des résultats inexacts, surtout si l'on dose le sucre au moyen du saccharimètre ; en effet, M. Denigès a montré qu'il existe dans le lait de femme, à côté du lactose, une substance qui n'a pas encore été déterminée et qui est optiquement active dans un sens opposé au lactose, d'où il résulte que les chiffres accusés par le saccharimètre sont généralement inférieurs à ceux que donne la liqueur de Fehling.

M. Michel a constaté l'exactitude de ce fait, et il a remarqué que les différences existant dans les résultats fournis par les deux procédés de dosage sont plus considérables dans le lait jeune, c'est-à-dire fourni par une nourrice récemment accouchée, ce qui semble prouver que la matière active signalée par M. Denigès est plus abondante dans le lait jeune.

Dans les analyses qu'il a faites, M. Michel n'a donc calculé aucun élément par différence ; pour rechercher la quantité de matières protéiques, il a dosé l'azote par le procédé Kjeldahl, et il a admis que 1 gr. d'azote représente 6 gr. 75 de matières protéiques, ce coefficient ayant été établi par lui d'après la moyenne

des chiffres donnés par MM. Makris et Wroblewski comme représentant la teneur en azote de la caséine du lait de femme.

M. Michel a analysé, d'après les données indiquées ci-dessus, 72 laits de femme, dont 14 provenant de femmes récemment accouchées et 58 fournis par des femmes accouchées depuis un temps variant de deux à douze mois. Les résultats qu'il a obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

Composition par litre.	Moyenne de 14 laits âgés de 5 à 15 jours.	Moyenne de 58 laits âgés de 2 à 12 mois.
Densité	1.032	1.0325
Eau	907 gr. 80	908 gr. 70
Extrait sec	124 » 11	123 » 80
Sels minéraux	2 » 71	1 » 90
Beurre	30 » 20	34 » 68
Lactose hydraté	67 » 47	73 » 52
Azote total	2 » 65	1 » 83
Matières protéiques	17 » 88	12 » 35
Matières extractives indéterminées	5 » 85	1 » 35

La comparaison des chiffres qui précèdent montre que le lait de la période qui suit immédiatement l'accouchement est notablement plus riche en matériaux azotés et extractifs, ainsi qu'en sels minéraux, tandis qu'il est plus pauvre en beurre et en lactose que le lait des périodes ultérieures.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Dosage colorimétrique de petites quantités de chrome. — M. W. F. HILLEBRAND (*Journal of american Chem. Soc.*, 1898, p. 454). — Le chrome doit être en solution sous forme de chromate neutre et le liquide rendu alcalin avec du carbonate de soude. La coloration de cette solution est comparée avec une solution type de chromate neutre, également alcalinisée avec le carbonate de soude. Il est nécessaire de préparer deux solutions titrées, l'une contenant 0 gr. 25525 et l'autre 0 gr. 5105 de chromate neutre de potasse par litre ; une petite quantité de carbonate de soude est ajoutée à chacune des deux solutions ; 1 cc. de la première correspond à un dixième de milligr. d'oxyde de chrome.

Afin de vérifier l'exactitude de cette méthode pour la détermination du chrome dans les roches ou les minerais, des quantités variées de solution type de chromate ont été évaporées dans une capsule avec 5 gr. d'un minerai de fer contenant du phosphore et

du vanadium, mais exempt de chrome ; le résidu, après évaporation, a été fondu avec 20 gr. de carbonate de soude et 3 gr. de nitrate de soude. La solution aqueuse provenant du traitement par l'eau de la masse fondue a été neutralisée presque complètement par AzO^3H. Après réduction du manganèse par l'alcool, on a évaporé à sec, pour séparer la silice et l'alumine. Pour redissoudre le chrome entraîné avec celles-ci, on a calciné et éliminé la silice par traitement avec l'acide fluorhydrique et SO^4H^2 ; le résidu a été ensuite fondu avec du carbonate de soude, l'alumine séparée à nouveau et le liquide contenant le chrome ajouté au premier. On a versé ensuite dans celui-ci du nitrate mercureux, qui donne un précipité contenant du phosphate, du chromate, du vanadate et du carbonate de mercure ; après lavage, il a été calciné. Le résidu de la calcination a été attaqué par du carbonate de soude, et, après traitement par l'eau et filtration, la solution obtenue a été étendue à 50 ou 100 cc., et la coloration comparée avec une solution type, comme dans la détermination de l'ammoniaque par le procédé de Nessler. Un essai analogue a été fait avec une roche silicatée.

	Cr^2O^3 ajouté (milligr.)	Cr^2O^3 trouvé (milligr.)
1° 5 gr. minerai de fer. .	7.03	7.18; 7.20; 7.25; 7.21
2° » » . .	2.99	3.08; 3.13
3° 2 gr. silicate.	1.6	1.53; 1.57; 1.59

Lorsque la proportion de l'oxyde de chrome dans les minerais excède 0,2 p. 100 et que le vanadium n'est pas utile à déterminer, la coloration du liquide provenant du traitement par l'eau du produit de la première attaque par le carbonate de soude peut être comparée avec la solution type, simplement après élimination du manganèse ; mais, lorsque la proportion de chrome est plus petite que celle indiquée précédemment, il est nécessaire de faire une précipitation par le nitrate mercureux, pour obtenir une solution de chromate assez colorée pour en permettre la comparaison.

H. C.

Dosage volumétrique du vanadium en présence de petites quantités de chrome. — M. W. F. HILLEBRAND (*Journ. of american Chem. Soc.*, p. 461). — Le vanadium et le chrome peuvent se rencontrer ensemble dans certains minerais, et le premier de ces deux métaux peut être déterminé, dans beaucoup de cas, par réduction avec l'acide sulfureux et titrage par le permanganate, sans qu'il soit nécessaire de séparer le chrome. La seule condition, pour que cette méthode soit possible, est que la quantité de chrome ne soit pas assez considérable pour influencer la réaction finale ; 1 à 2 milligr. de vanadium à l'état de pentaoxyde peuvent être dosés très exactement en pré-

sence de 30 milligr. d'oxyde de chrome. Cette méthode n'est pas applicable lorsqu'il existe du molybdène et de l'arsenic, et ces deux corps doivent être préalablement séparés.

Le minerai ou la roche (exempts d'arsenic) sont fondus avec un mélange de carbonate et de nitrate de soude ; le produit fondu est traité par l'eau ; le manganèse, la silice et l'alumine sont séparés, et le chrome est déterminé colorimétriquement (1).

Après la détermination colorimétrique du chrome, on ajoute SO^4H^2 à la liqueur ; le vanadium et le chrome sont ensuite réduits par l'addition d'une quantité suffisante d'acide sulfureux ; l'excès de ce dernier est éliminé en faisant bouillir et en faisant passer en même temps dans le liquide un rapide courant d'acide carbonique. Lorsque la solution est débarrassée du réactif, elle est refroidie vers 70 ou 80 degrés et titrée avec une solution très diluée de permanganate de potasse dont chaque cc. correspond à environ 1 milligr. d'acide vanadique.

Le tableau suivant donne le résultat de quelques analyses faites sur des minerais de fer et des roches silicatées dans lesquelles on a ajouté des quantités connues de chrome et de vanadium :

	Cr^2O^3 ajouté milligr.	VO^5 ajouté milligr.	VO^5 trouvé milligr.
	—	—	—
Minerai de fer, 5 gr.	7	6.76	6 81 ; 6.48 ; 6.43 ; 6.37
» »	3	3	3.08 ; 3 13 ; 3.03
Silicate, 2 gr.	1.6	1.87	1.86 ; 1.97 ; 2.07 ; 1.86

H. C.

Analyse commerciale de la bauxite. — M. W. B. PHILIPPS (*Journ. of Amer. Chem. Soc.*, 1898, p. 209). — Dans le but de satisfaire aux réclamations du marché de la bauxite, composé de fabricants d'alun et des producteurs d'aluminium, l'auteur a cherché une méthode permettant de doser facilement l'alumine sous ses différents états.

Le nom d'*alumine libre* est donné à l'alumine soluble dans SO^4H^2 à 50 degrés Baumé et à la température de 100 degrés. On nomme *alumine combinée* la différence existant entre l'alumine obtenue à 100 degrés et l'alumine soluble dans SO^4H^2 à 50 degrés, jusqu'à production de fumées blanches. La somme des deux représente l'*alumine utilisable*.

Ce système de notation ressemblerait à celui employé dans le commerce des engrais, pour les dosages de l'acide phosphorique sous ses différents états.

La méthode que propose l'auteur est la suivante :

L'échantillon est broyé, puis passé au tamis n° 100.

(1) Voir plus haut le travail du même auteur sur le *Dosage colorimétrique du chrome.*

Humidité. — On dessèche 2 gr. à 100 degrés jusqu'à poids constant.

Alumine utilisable. — On introduit 2 gr. de bauxite dans 10 cc. de SO^4H^2 à 50 degrés Baumé. On chauffe graduellement jusqu'à production de fumées blanches, en agitant pour faciliter la désagrégation. Au bout de dix minutes, on laisse refroidir, on ajoute 100 cc. d'eau chaude, on fait bouillir pendant cinq minutes. On laisse refroidir, on complète à 200 cc. et on prélève 50 cc. pour le dosage de l'alumine, de l'oxyde de fer et de l'acide titanique, puis 50 cc. pour le dosage de l'oxyde de fer et de l'acide titanique.

Les premiers 50 cc. sont précipités par l'ammoniaque, puis filtrés, le précipité est desséché, calciné et pesé, on obtient ainsi $Al^2O^3 + FeO^2 + TiO^2$. L'alumine est obtenue par différence, l'oxyde de fer et l'acide titanique étant dosés ultérieurement.

Acide titanique. — On prélève 50 cc. que l'on neutralise soigneusement par l'ammoniaque, jusqu'à léger précipité; on redissout ce dernier dans quelques gouttes de SO^4H^2. On porte le volume à 350 à 400 cc., et on fait bouillir pendant une heure. S'il y a beaucoup de fer, il est bon de le réduire par une solution d'acide sulfureux. Le volume doit être maintenu à 350 cc. environ, par addition de nouvelles quantités d'eau. L'acide titanique précipité est filtré à travers un double filtre ; on sèche, on calcine et on pèse.

Oxyde de fer. — Le fer est dosé dans le filtrat de l'acide titanique par le permanganate de potasse.

Alumine libre. — On introduit dans un vase conique 2 gr. de bauxite et 10 cc. de SO^4H^2 à 50 degrés Baumé. On chauffe pendant une heure au bain-marie à l'ébullition, en agitant fréquemment. On ajoute ensuite 100 cc. d'eau chaude et on chauffe encore dix minutes. On filtre, on lave à l'eau chaude et on dose l'alumine comme ci-dessus. Seul, l'acide titanique n'a pas à être retranché, car dans ces conditions il n'est pas dissous. La petite quantité d'oxyde de fer dissoute est dosée par le permanganate.

Alumine combinée — La différence entre l'alumine utilisable et l'alumine libre constitue l'alumine combinée.

Dans le cas où l'on désire connaître l'alumine totale, l'oxyde de fer total, l'acide titanique total et la silice, on opère ainsi :

Le résidu insoluble de l'attaque par SO^4H^2 est desséché, calciné, puis fondu avec du bisulfate de potasse ; la masse fondue est ensuite laissée dans l'eau froide contenant au moins 5 p. 100 de SO^4H^2 concentré, jusqu'à complète désagrégation. On filtre pour séparer la silice, et, dans le filtrat, on dose l'alumine, l'oxyde de fer et l'acide titanique comme il a été indiqué précédemment. Le dosage de la silice dans le résidu insoluble ne peut pas se faire par l'acide fluorhydrique, car l'auteur a trouvé que l'acide titanique, dans ces conditions, *est volatilisé* avec la silice.

Lorsque l'acide titanique est dissous dans l'acide fluorhydrique, on obtient un liquide sirupeux, qui est probablement de l'acide hydrofluotitanique. Crookes avait déjà signalé ce fait de la volatisation de l'acide titanique sous forme de fluorure de titane.

Par sept traitements successifs d'acide titanique par l'acide fluorhydrique, l'auteur a pu volatiliser 72,28 p. 100 de la quantité employée.

L'auteur a toujours rencontré l'acide titanique dans les bauxites et, dans quelques-unes, sa quantité s'élevait jusqu'à 4 p. 100.

L'alumine facilement soluble dans SO^4H^2, serait du trihydrate d'aluminium, qui aurait une valeur marchande plus élevée que l'aluminium présent sous toute autre forme.

P. T.

Dosage volumétrique du cuivre. — M. RICHARD K. MEADE (*Journ. of the american chemical Soc.*, août 1898, p. 610). — Cette méthode est basée sur la réduction du bioxyde cuivrique en oxyde cuivreux, réduction par ce même oxyde d'un sel ferrique à l'état de sel ferreux et titrage de ce dernier au moyen du permanganate de potasse. On opère de la manière suivante : Le composé cuivrique est transformé en sulfate par dissolution dans SO^4H^2 ou par évaporation en présence de ce dernier acide. La majeure partie de l'excès d'acide est neutralisée par l'ammoniaque ; on chauffe la solution et on y ajoute de l'acide sulfureux jusqu'à odeur persistante de ce composé, après quoi on précipite le cuivre par addition d'un très léger excès de sulfocyanure de potassium ou d'ammonium. Le précipité de sulfocyanure cuivreux, prenant naissance dans une solution chaude et bien agitée, est très dense et se rassemble aisément. On le filtre sur de l'amiante, en s'aidant de la trompe ; on le lave et on le replace dans le vase où s'est opérée la précipitation ; ce précipité est traité à l'ébullition par une solution de soude ou de potasse caustique, qui produit une double décomposition représentée par la formule suivante :

$$2CuSCAz + 2KOH = Cu^2(OH)^2 + 2KSCAz$$

Il se forme, dans ces conditions, de l'oxyde cuivreux et du sulfocyanure alcalin.

L'oxyde cuivreux est filtré comme précédemment sur un filtre d'amiante et lavé à l'eau chaude, après quoi on le fait repasser dans la fiole, où on le traite par un excès de solution de chlorure ferrique ou de sulfate ferrique (cette dernière bien exempte d'AzO^3H libre, de chlore ou de sel ferreux) ; on acidule avec un peu de SO^4H^2 dilué. L'oxyde cuivreux réduit une certaine proportion de sel ferrique à l'état de sel ferreux, comme l'indique l'équation :

$$Cu^2O + Fe^2Cl^6 + 2HCl = 2CuCl^2 + 2FeCl^2 + H^2O.$$

Pour obtenir la dissolution complète de l'oxydule, il est nécessaire de chauffer. S'il reste une partie insoluble, on filtre sur de l'amiante ; on lave avec de l'eau acidulée par SO^4H^2 et contenant une petite quantité de chlorure ou de sulfate ferrique. La solution est ensuite titrée par une solution de permanganate. Le fer déterminé par le permanganate, multiplié par 1,125, donne la quantité de cuivre.

Pour opérer la réduction de la solution cuivrique, on peut employer, au lieu de l'acide sulfureux, le bisulfite de soude ou d'ammoniaque. Une solution à poids égaux de bisulfite de soude et de sulfocyanure de potassium est un bon réactif pour la précipitation à l'état de sulfocyanure cuivreux.

La solution alcaline destinée à précipiter l'oxyde cuivreux du sulfocyanure ne doit pas être concentrée, afin d'éviter une dissolution du cuivre, qui donnerait, dans ce cas, une teinte bleue à la liqueur ; l'auteur recommande d'employer une solution demi-normale de l'un ou de l'autre de ces alcalis.

Lorsque le cuivre est accompagné d'autres métaux précipitables également en solution acide par les sulfocyanures alcalins, ou qu'il se trouve dans la solution de l'arsenic ou de l'antimoine, composés qui rendent inexacts les méthodes électrolytiques, ainsi que les méthodes au cyanure ou à l'iode, on peut le doser sans aucun inconvénient par la méthode ci-dessus.

H. C.

Détermination du nitrite d'amyle et du nitrite d'éthyle. — M. C. E. SMITH (*American Journal of Pharmacy*, 1898, p. 273). — Cette méthode est basée sur la réaction de l'acide nitreux sur l'acide chlorique, qui peut être représentée par l'équation suivante :

$$3AzO^2H + ClO^3H = 3AzO^3H + HCl.$$

Dosage du nitrite d'éthyle. — Dans une fiole de 100 cc. environ de capacité, on verse successivement 10 cc. d'eau, 5 cc. de solution de chlorate de potasse saturée à froid, 5 cc. de l'éther à analyser et 5 cc. de AzO^3H à 10 p. 100. La fiole est bouchée avec un bouchon fermant incomplètement ; on agite plusieurs fois pendant l'espace de 30 minutes, après lesquelles on ajoute 10 cc. de nitrate d'argent N/10. On laisse quelques instants en repos et on titre l'excès d'argent aussi rapidement que possible avec une solution N/10 de sulfocyanure de potassium, en se servant, comme indicateur, de quelques gouttes d'une solution d'un sel ferrique.

Chaque cc. de nitrate d'argent employé correspond à 0,0225 de nitrite d'éthyle, et la densité de ce dernier composé étant approximativement 0,84, il ne reste plus qu'à calculer le pourcentage au moyen de ces deux facteurs.

L'éther nitreux concentré doit être dilué d'abord dans une quantité connue d'alcool.

Les résultats obtenus par ce procédé sont un peu plus élevés que ceux donnés par la méthode gazovolumétrique usuelle, mais des expériences comparatives faites par l'auteur ont montré qu'il était plus exact.

Le tableau suivant indique quelques résultats obtenus avec divers échantillons d'éthers commerciaux, dont le dernier était donné comme contenant 90 p. 100 de nitrite d'éthyle ; son dosage a été fait après l'avoir dilué à 4 p. 100 dans de l'alcool.

	Nitrite d'éthyle pour 100	
	Ancienne méthode	Méthode au chlorate
	—	—
1	3,70	4,01
2	4,88	5.30
3	4,31	4,60
4	4,00	4,44
5	4,35	4,84
6	85,90	92,00

Nitrite d'amyle. — Une fiole exactement jaugée à 100 cc. est partiellement remplie avec de l'alcool, puis pesée ; on y ajoute 5 à 6 gr. de nitrite d'amyle ; on pèse de nouveau et on amène ensuite jusqu'au trait de jauge avec de l'alcool ; on agite pour mélanger les liquides. Le dosage est ensuite conduit comme précédemment, mais en employant une quantité double des réactifs et de la solution alcoolique du nitrite d'amyle. 1 cc. de solution N/10 d'argent correspond à 0 gr. 0351 de nitrite d'amyle.

La table suivante donne les résultats obtenus avec quelques échantillons commerciaux. .

	Nitrite d'amyle pour 100	
	Ancienne méthode	Méthode au chlorate
	—	—
1	77,0	87,4
2	76,4	86,2
3	18,8	18,9
4	83,5	93,4
5	78,4	85,3

L'auteur recommande, pour une détermination exacte de ces éthers, de faire un essai à blanc, car le chlorate de potasse peut contenir du chlore, de l'acide nitrique, des composés nitreux, impuretés qui pourraient influencer les résultats et dont la proportion, une fois connue, doit être défalquée.

H. C

Recherche de la margarine dans le beurre. — M. LOUIS DELAYE. (*Journal de pharmacie d'Anvers* de septembre 1898). — M. Delaye a été appelé à expertiser une importante fourniture de beurre frais, non salé, qui devait être livré en un certain nombre de fractions dont chacune comprenait plusieurs

centaines de kilos. Chaque livraison fut suivie d'une analyse, et invariablement les résultats de l'analyse furent les suivants :

Densité du beurre filtré à 100 degrés (procédé Königs)...	0.865
Indice de Reichert-Meissl...........................	25
Indice de Hehner..................................	88.9

Le beurre restait trouble après fusion à 60 degrés, et, après filtration, il donnait une légère teinte rose, fugace, avec HCl sucré.

Etant donné qu'une fourniture de plusieurs centaines de kilos de beurre devait nécessairement contenir des beurres de provenances diverses, M. Delaye fut surpris de voir les mêmes caractères se reproduire exactement pour toutes les livraisons ; il présuma une fraude consistant à combiner habilement des mélanges de beurre et de margarine, et il conseilla de refuser la quatrième livraison ; il se croyait autorisé à procéder ainsi, attendu que, dans les mois d'été, la densité des beurres naturels n'est jamais inférieure à 0,866 ; que l'indice de Reichert-Meissl n'est jamais inférieur à 26 (il oscille entre 26 et 32) ; que l'indice de Hehner est toujours inférieur à 88,9 (il oscille entre 86,5 et 88,5).

Pendant que le beurre restait en souffrance dans un magasin, M. Delaye constata, après une journée chaude, qu'une subtance liquide, de consistance huileuse, s'écoulait des corbeilles contenant le beurre ; cette substance fut recueillie avec soin et elle présenta à l'analyse les caractères suivants :

Liquide sirupeux, fluorescent, de teinte brune par transparence et jaune verdâtre par réflexion ;

Odeur et saveur fortes d'acides gras ;

Réaction neutre ;

Densité = 0,869 ;

Indice de Reichert-Meissl = 32,5.

Chauffée dans une capsule, elle brunissait en dégageant des vapeurs âcres d'acroléine ;

Elle se solidifiait à 0 degré, en prenant l'aspect du beurre mou ; elle se liquéfiait ensuite vers 8 à 10 degrés ;

Elle était insoluble dans l'alcool à 94°, soluble dans l'alcool amylique, l'éther et le chloroforme ;

Elle brunissait au contact de SO^4H^2 ;

Elle donnait à froid une émulsion jaune avec la potasse et se saponifiait à chaud ;

Elle ne donnait aucune réaction avec HCl sucré, ni avec la solution éthéro-alcoolique de nitrate d'argent.

On ne pouvait admettre que la présence de cette substance huileuse dans le beurre fût naturelle ; en considérant que, dans la margarine, la densité à 100 degrés et l'indice de Reichert-Meissl sont notablement inférieurs à ceux du beurre pur, M. Delaye s'est cru autorisé à penser que le vendeur avait fait un mélange de beurre et de margarine et qu'il avait ajouté à ce mélange une

certaine proportion d'une substance grasse habilement choisie, de manière à relever, dans la mesure du possible, la densité et l'indice de Reichert-Meissl.

Il est regrettable que M. Delaye n'ait pas eu à sa disposition une suffisante quantité de cette substance grasse pour qu'il lui fût possible de la caractériser.

La fraude constatée par M. Delaye prouve que, en présence de fraudes savamment combinées, le chimiste peut éprouver de grands embarras pour la détermination de la margarine dans le beurre.

Analyse de la marmelade. — M. L. K. BOSELEY (*The Analyst*, 1898, p. 123). — Les principaux composés qu'on a généralement à doser dans la marmelade ou autres produits similaires sont : l'eau, le glucose, le sucre de canne et les cendres.

L'auteur opère ces dosages de la manière suivante :

Eau. — On pèse environ 7 à 8 gr. du produit, préalablement mélangé, qu'on place dans une capsule en porcelaine à fond plat avec un petit agitateur. On chauffe et on liquéfie la masse avec quelques cc. d'alcool à 40 p. 100 ; puis on ajoute 12 à 15 gr. de sable blanc, lavé et calciné, et on pèse le tout. On chauffe au bain-marie pendant une heure ; on ajoute 5 cc. d'alcool absolu, et on chauffe encore pendant une heure ; au bout de ce temps, on porte la capsule et son contenu dans un bain d'air chauffé à 95-100 degrés, on laisse environ 36 heures, temps suffisant pour obtenir un poids constant.

Acidité.—On pèse 20 gr. de marmelade et on titre avec la soude N/10 et la phénolphtaléine ou le tournesol comme indicateur. Le nombre de cc. trouvés, multiplié par 0,035, donne l'acidité p. 100 calculée en acide citrique.

Sucres. — On pèse 65 gr. 12 de la marmelade mélangée dans un vase en verre ; on ajoute successivement, par petites quantités, de l'eau froide ; on agite et on décante dans une fiole jaugée de 250 cc. Les parties insolubles sont également décantées dans la fiole, on ajoute de l'acétate basique de plomb, jusqu'à ce qu'il n'existe plus qu'une légère acidité ; on porte à 250 cc. exactement et on mélange. Le contenu de la fiole est filtré sur un filtre sec et le filtrat est examiné au polarimètre.

On mesure, d'autre part, 50 cc. du filtrat, que l'on place dans un vase d'Erlenmeyer ; on ajoute 5 cc. d'HCl concentré ; on chauffe au bain-marie à la température de 68 degrés, que l'on maintient pendant 10 minutes. Au bout de ce temps, on refroidit jusqu'à ce que le liquide ait atteint la température qu'il avait lors du premier examen polarimétrique, et on procède à un second examen polarimétrique.

Il faut, en dehors des essais polarimétriques, déterminer le

pouvoir réducteur; cette détermination est faite de la façon suivante :

On pèse, d'une part, 13 gr. 024 de sucre candi bien pur et bien sec, que l'on dissout dans l'eau, et on amène à 100 cc. (solution A).

On dilue, d'autre part, 20 cc. du filtrat employé à l'essai de polarisation directe, de manière à obtenir 100 cc. (solution B).

On prend deux vases, et, dans chacun d'eux, on verse 25 cc. de la solution cuivrique de Soxhlet et 25 cc. de la solution de tartrate alcalin du même auteur, puis 40 cc. d'eau ; on ajoute dans l'un 10 cc. de solution A et dans l'autre 10 cc. de solution B ; on porte les deux vases à l'ébullition ; on filtre et on lave le cuivre réduit, que l'on dose à l'état métallique ou à l'état d'oxyde.

Le pouvoir réducteur de la liqueur sert à calculer le sucre interverti au moyen de la formule suivante :

$$\frac{\text{Cu (ou CuO) de B}}{4 \times \text{Cu (ou CuO) de A}} \times 100.$$

Avec toutes les déterminations précédentes, il est facile de calculer le sucre de canne, le sucre interverti et le glucose au moyen des formules suivantes :

$$\text{Sucre de canne} = \frac{\text{Polarisation directe} - \text{Polorisation après interversion}}{144 - \frac{t^{\circ}}{2}}$$

$$\text{Sure interverti} = \frac{\text{Sucre de canne} - \text{Polarisation directe} + 4\ (\text{pouvoir réducteur})}{4 + \frac{44 - \frac{t^{\circ}}{2}}{100}}$$

$$\text{Glucose} = 2\ (\text{pouvoir réducteur} - \text{sucre interverti}).$$

Le tableau suivant résume quelques analyses qui ont été faites sur différentes marmelades.

	I	II	III	IV	V
Humidité	31,3	26,6	30,0	25,3	27,7
Sucre	34,7	35,6	33,9	22,8	44,0
Sucre interverti .	23,9	30,4	11,1	38,2	22,9
Acidité	0,4	0,5	0,4	0,4	0,5
Non déterminé .	1,0	0,9	1,7	1,7	4,6
Glucose	8,7	5,0	22,9	11,6	0,0

H. C.

Papier réactif pour la recherche de l'iode dans la salive et dans l'urine. — M. le Dr BOURGET (*Semaine médicale* du 7 septembre 1898). — L'auteur emploie, pour la recherche de l'iode dans la salive et dans l'urine, un papier réactif préparé en plongeant du papier à filtrer dans une solution d'amidon cuit à 5 p. 100 ; on fait sécher le papier et on trace ensuite à sa surface des carrés de 5 centimètres de côté. Au centre de chacun de ces carrés, on verse 2 ou 3 gouttes d'une solution de persulfate d'ammoniaque à 5 p. 100, et on fait sécher de

nouveau à l'abri d'une lumière trop vive. Ce papier se colore en bleu au contact de tout liquide renfermant des traces d'iodure. Le papier en question perdant sa sensibilité assez rapidement, il est prudent de préparer seulement d'avance le papier amidonné, et on verse la solution de persulfate sur ce papier amidonné après qu'on a déposé sur celui-ci le liquide à examiner.

Recherche de l'acétone dans l'urine. — M. B. STUDER (*The Analyst*, sept. 1898, p. 235). — 50 cc. d'urine, additionnés de 5 cc. de SO^4H^2 dilué, sont distillés dans un ballon à fractionnement, jusqu'à ce qu'il ait passé à la distillation environ 3 cc. Ce liquide est mélangé avec 6 à 10 gouttes d'une solution fraichement préparée de nitro-prussiate de soude à 10 p. 100, et on y ajoute 1 à 2 gouttes de soude caustique, pour obtenir une réaction franchement alcaline. En présence de l'acétone, le liquide donne une coloration rouge-pourpre ; dans le cas contraire, on obtient une teinte jaune ou orange. S'il se produit une couleur rouge pâle, ce qui indique une faible trace d'acétone, on ajoute 6 à 8 gouttes d'acide acétique, qui donne alors une coloration rouge vineuse intense, qui confirme l'essai; au contraire, en l'absence d'acétone, le liquide prend une teinte jaunâtre. H. C.

Réaction de la vanilline. — M. BONNEMA (*Pharmaceutische Centralhalle*, 1898, p. 357). — A quelques cc. d'acide acétique renfermant 10 p. 100 d'HCl, on ajoute un peu de vanilline et 2 gouttes d'essence de santal : il se produit aussitôt une coloration rouge-cerise intense, qui devient violet-bleu foncée par la chaleur. A la température ordinaire, la coloration violet-bleu passe au vert en 24 heures. C. F.

BIBLIOGRAPHIE

Leitfaden der Pyrotechnick (Manuel de pyrotechnie), par le Dr A. Bujard, directeur du Laboratoire municipal de Stuttgart, 1 vol. cartonné de 260 pages (Librairie Arnold Bergstraener, à Stuttgart). — Le livre de M. Bujard est un exposé chimique et physique des principales substances explosibles et des matières qui servent à les fabriquer, etc., ainsi que de toutes les substances entrant dans la préparation des feux d'artifice. L'auteur décrit successivement la préparation, les propriétés et l'emploi de chacune de ces matières ; il indique les formules et recettes employées dans la pyrotechnie, les méthodes à employer pour l'analyse chimique de ces matières et produits, et il termine son ouvrage par l'énumération de toutes les précautions à prendre dans le maniement de ces substances, suivie des règlements en vigueur en Allemagne pour la fabrication et l'usage des explosifs.

Ce livre est bien compris et bien rédigé. L'auteur, qui s'est déjà fait avantageusement connaître par le *Manuel d'analyse des matières alimentaires* qu'il a publié en 1894, avec la collaboration de M. le Dr Baier, se montre, dans son nouveau livre, à la hauteur de la tâche qu'il s'est imposée. Il traite avec une remarquable compétence les questions de fabrication et d'analyse de toutes les matières explosives, et les chimistes et techniciens auxquels s'adresse son ouvrage y trouveront un guide sûr et un conseiller pratique. Quant à l'exécution matérielle du volume, elle ne laisse rien à désirer : l'impression et les figures sont très soignées.

Nous souhaitons vivement que cet excellent manuel, rédigé en langue allemande, soit prochainement traduit en langue française.

D. Sidersky.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Nous sommes heureux d'informer nos lecteurs que notre collaborateur, M. Pellet, a obtenu un premier prix à la suite d'un concours ouvert par la *Société technique et chimique de sucrerie de Belgique.* Dans les questions mises au concours se trouvait la suivante : *Détermination de l'alcalinité des jus et sirops carbonatés et sulfités en sucrerie.* M. Pellet a très complètement traité cette question dans un remarquable travail qui lui a valu la récompense au sujet de laquelle nous lui adressons nos bien sincères félicitations.

Liste des brevets d'invention relatifs à la chimie demandés en France du 17 mai 1898 au 13 juin 1898 (1).

278.032. — 17 mai 1898. — **Charlopin.** — Appareils et procédé de fabrication de l'oxygène pur par les hypochlorites pour tous les usages industriels.

278.061. — 18 mai 1898. — **Basset.** — Méthode de traitement de la cellulose.

278.089. — 18 mai 1898. — **Compagnie parisienne des couleurs d'aniline.** — Procédé de fabrication des acides o- et p-nitrobenzylaniline sulfoniques et de leurs homologues.

278.186. — 23 mai 1898. — **Chemische Fabrik Griesheim.** — Procédé de purification des alcalis caustiques.

278 587. — 4 juin 1898. — **Elbs et Wulfing.** — Procédé de réduction électrolytique du nitrobenzol, du nitroanisol et de la nitraniline, ainsi que de leurs homologues, en corps azoïques et en corps hydroazoïques.

278.828. — 13 juin 1898. — **Société Apotheker Ludwig Sell et Co.** — Procédé de fabrication d'un nouveau produit au moyen de la saligénine.

(1) Communication de MM. Marillier et Robelet, Office international pour l'obtention des brevets d'invention en France et à l'étranger, 42, boulevard Bonne-Nouvelle, Paris.

Le Gérant : **C. CRINON.**

Laval. — Imp. parisienne L. BARNÉOUD & Cie.

TRAVAUX ORIGINAUX

Appareil pour la détermination du point de fusion,

Par M. L.-N. Vandevyver,
Répétiteur à l'Université de Gand.

Par définition, on prend pour la température de fusion d'un corps, celle où commence le passage de ce corps de l'état solide à l'état liquide.

La détermination de ce point qui, à priori, semble très simple est, en réalité, assez délicate. Du reste, en consultant les tables données par différents auteurs, on constate des écarts parfois assez grands entre les températures de fusion d'une même substance. Cela tient surtout à ce que le changement d'état dont il s'agit est souvent mal déterminé, et, dès lors, ce phénomène ne se produisant pas entre des limites très restreintes de température, il devient difficile de discerner à quel degré commence la fusion.

Le procédé classique consiste à noter la température à laquelle commence la fusion d'un fragment de substance introduit dans un tube effilé placé à côté d'un thermomètre, le tout étant plongé dans un liquide que l'on chauffe progressivement.

On juge alors par la différence d'aspect que présente la substance au moment de la fusion.

Ce procédé, bien que délicat, donne de bons résultats lorsqu'il s'agit d'un corps pur ; mais, si l'on est obligé de déterminer le point de fusion d'une substance plus ou moins hétérogène, d'un mélange, etc., il se peut que l'une ou l'autre des parties qui constituent le corps fonde ou tende à fondre en premier lieu ; le phénomène devient dès lors diffus, et la méthode est quasi-impraticable.

D'autres procédés nombreux ont été préconisés :

Pohl et *Bergsmann* observent l'instant où disparaît l'opacité d'une mince couche du corps. C'est là encore une méthode restrictive.

On peut aussi noter l'instant de la fusion d'une particule de la substance déposée sur un bain de mercure partiellement couvert d'un entonnoir.

Rudorff (1) entoure le réservoir thermométrique d'une mince

(1) *Pogg. Ann*, CXL., 1871, *Journ. de Phys*. (I. 264).

couche de substance et élève ensuite sa température dans un bain d'air ou de liquide chauffé.

Terreil (1) tâche de saisir l'instant de la fusion d'une parcelle de substance déposée sur le réservoir d'un thermomètre que l'on chauffe à distance au-dessus d'un bec de gaz.

Bouis (2) coule la substance à des niveaux différents dans un tube coudé étroit, et il détermine la température à laquelle la fluidité est assez grande pour que les surfaces se mettent de niveau.

Wismmel (3) ferme un tube à sa partie inférieure par un bouchon de la substance ; puis il chauffe dans un vase plein d'eau, jusqu'au moment où le bouchon remonte sous l'effet de la pression du liquide, etc.

L'expérience prouve que chacun de ces procédés peut donner à un même opérateur, et pour une même substance, des écarts allant jusqu'à 3 et 4 degrés.

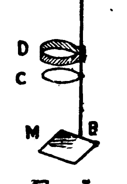


Fig. I.

Pour restreindre les causes d'erreur, *Himly* (4) a cherché à être averti automatiquement de l'instant de la fusion, et il a imaginé le procédé électrique qui porte son nom.

Par deux fois, j'ai moi-même (5) simplifié ce procédé ; mais il est des cas où ces modes opératoires sont encore défectueux ; si, par exemple, on a affaire à un corps qui s'écaille en se refroidissant, on est obligé de renforcer la couche de la substance à fondre, et, suivant la viscosité du corps, ce dernier adhère plus ou moins au thermomètre ou à la tige et retarde le passage du courant, d'où des écarts qui atteignent parfois plusieurs degrés.

J'ai cherché à déterminer le point de fusion en me rapprochant davantage de la définition que l'on s'est imposée, et je crois avoir fait faire un pas à la question.

J'ai admis que la température de fusion est atteinte à l'instant où l'échantillon, passant de l'état solide à l'état liquide, *laisse une trace de ce changement* sur l'objet qui lui sert d'appui.

Voici l'appareil à l'aide duquel j'opère :

Il se compose d'une tige AB (fig. 1), garnie, vers sa partie infé-

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 1879.
(2) *Ann. de Chim. et de Pharm.*, t. XLIV.
(3) *Pogg. Ann.*, CXXXIII.
(4) *Pogg. Ann.*, CLX.
(5) Exercices prat. de Physique 1893. Hoste. Gand. pag. 104. — *Rev. de Chim. Analyt.* Paris, tom. V, 1897, nº 6.

rieure, d'un anneau C, sur lequel peut glisser un second anneau à rebord D.

Entre les deux anneaux se place une rondelle de papier à filtrer blanc, sur laquelle on dépose une parcelle de la substance donnée.

La tige se termine en B par un petit miroir M, qui fait avec elle un angle de 135°.

La partie supérieure de la tige est maintenue dans un bouchon fermant une grande éprouvette ; un thermomètre T, suffisamment sensible, est placé dans le voisinage immédiat du corps. L'éprouvette est plongée dans un vase V (fig. 2), contenant, suivant le cas, de l'eau, de la glycérine ou de la paraffine, etc., que l'on chauffe et que l'on maintient en mouvement à l'aide d'un agitateur R.

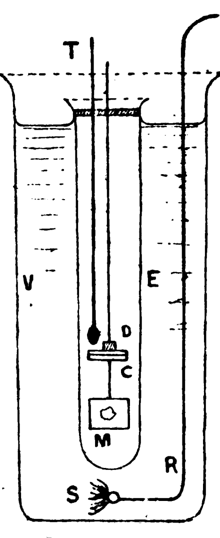


Fig. 2.

Si l'on opère avec l'eau, il est bon de terminer l'agitateur par une petite brosse douce S, permettant de faire disparaître les bulles d'air qui, en se fixant à l'éprouvette ou au vase, gêneraient l'observateur.

Pour l'observation, on dispose l'appareil comme l'indique la figure 2, en se plaçant, autant que possible, devant une fenêtre bien éclairée. On chauffe lentement le liquide du vase V, en tenant l'œil en face du miroir. L'instant de la fusion est marqué très nettement par la tache qui se forme sur le papier et qui est réfléchie par le miroir.

J'ai fait un grand nombre d'essais sur différentes substances, et toujours les résultats obtenus étaient concordants entre eux. Les écarts maximum étaient de 0 degré 1, résultat qu'il n'est guère possible d'atteindre avec n'importe quelle autre méthode.

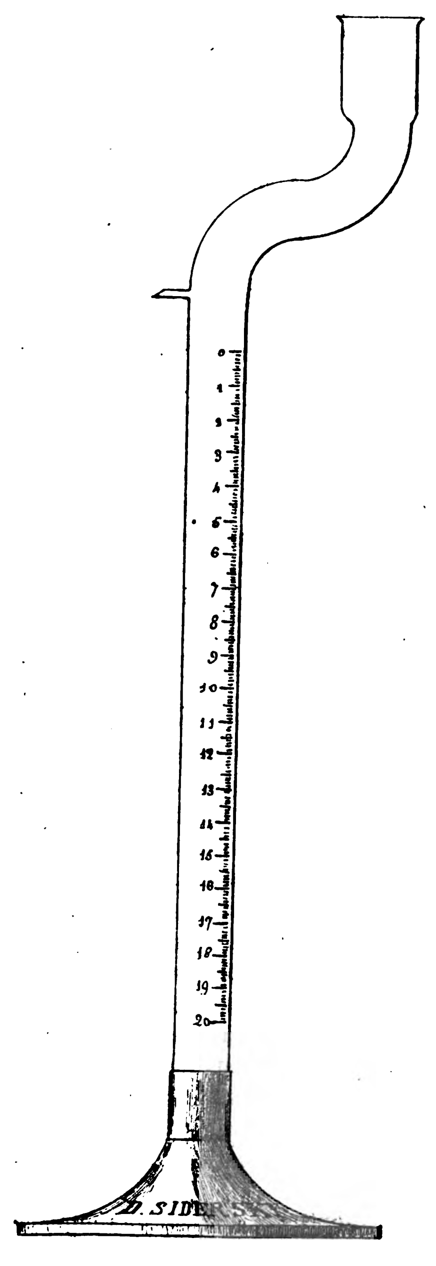
Dans le cas où la substance sur laquelle on opère fait tache sur le papier à filtrer à la température ordinaire, on remplace le papier par un morceau de verre mat, ou mieux de verre douci, et le changement d'état devient alors très caractéristique.

Il va de soi que, si le corps fond à une température très peu élevée, on peut le refroidir ou même le solidifier avant de commencer l'opération.

Pour le cas où les températures sont assez élevées, on remplace le miroir ordinaire par un miroir métallique.

Nouveau modèle de burette graduée,

Par M. D. Sidersky.



Dans l'industrie, on donne la préférence aux burettes à écoulement n'exigeant aucun support. La figure ci-contre représente un nouveau modèle de burette, que MM. Gallois et Dupont, de Paris, ont construit sur mes indications. C'est une burette à écoulement, avec un petit tube latéral, dans le genre de la burette Nugues. L'orifice supérieur, disposé verticalement, est élargi en forme d'entonnoir, afin de faciliter le remplissage. La partie inférieure de la burette est fixée à demeure dans un pied en bois tourné ou en métal repoussé, ce qui assure la stabilité de l'appareil.

J'ai fait faire, sur ce modèle, une burette acidimétrique à l'usage des distilleries, qui indique l'acidité des moûts en grammes de SO^4H^2 par litre. Cette burette est graduée de 0° à 6°, pour un volume de 15 cc., de sorte que chaque degré égale 2 cc. 5 et chaque dixième un quart de cc. De cette façon, il faut employer de 6 à 7 cc. de liqueur titrée pour un moût de betterave qui renferme ordinairement de 2 gr. 5 à 2 gr. 8 d'acide par litre.

Recherche et dosage de la gélatine dans les gommes et les substances alimentaires,

Par M. A. Trillat.

La remarquable propriété, que j'ai déjà plusieurs fois signalée (1), de la formaldéhyde, d'insolubiliser les matières albuminoïdes par la chaleur, peut être utilisée pour la recherche et le dosage de la gélatine en général, et spécialement de la gélatine ajoutée par fraude dans les gommes ou les substances alimentaires.

Les procédés employés jusqu'à ce jour pour ce dosage sont empiriques et ne donnent qu'une approximation grossière de la quantité de gélatine introduite dans certains produits. En particulier, la détermination de la gélatine, par le simple dosage de l'azote dans le mélange, conduit à des résultats erronés.

Pour la rechercher et la doser dans la gomme arabique, on peut procéder de la manière suivante :

On dissout la substance dans l'eau, et l'on sépare, s'il y a lieu, les parties insolubles, soit par filtration, soit par décantation. Le liquide est évaporé jusqu'à consistance sirupeuse ; on y ajoute alors environ 1 cc. d'aldéhyde formique du commerce ; on continue à évaporer jusqu'à consistance pâteuse. Le résidu est repris par l'eau bouillante, qui dissout la gomme inattaquée, ainsi que les autres produits solubles. La présence de la gélatine se manifeste par un abondant dépôt de matière d'aspect corné, formé par la gélatine insolubilisée. Pour en évaluer le poids, il faut enlever la gomme et les matières solubles retenues mécaniquement par le dépôt gélatiniforme. La filtration étant très longue, il est préférable de laisser reposer le liquide dans une éprouvette de forme allongée. Au bout de 24 heures, le dépôt est complet ; le liquide clair ou légèrement opalescent est décanté ; on lave à l'eau bouillante la gélatine insolubilisée et préalablement broyée, jusqu'à ce que les réactifs appropriés indiquent qu'elle ne renferme plus ni gomme ni aucun des produits qui l'accompagnaient. Le précipité est finalement séché au bain-marie et pesé.

Comme exemple, j'ai appliqué la méthode ci-dessus à deux mélanges, faits d'avance dans ce but, de gomme, de sucre et de gélatine. Le premier contenait 85 gr. de gélatine, 20 gr. de gomme et 10 gr. de sucre ; le mélange était dissous dans 500 cc. d'eau ; j'ai opéré sur 50 cc. de cette dissolution. La gélatine a pu être isolée avec une approximation de 1 p. 100. Dans un autre cas, le mélange contenait 35 gr. de gomme, 5 gr. de gélatine et la

(1) *Comptes rendus* 1891.

même quantité de sucre. La gélatine a été isolée avec une erreur de 0,5 p. 100.

La méthode, comme on le voit, est suffisamment exacte, et la présence du sucre ne modifie pas les résultats. Il n'y a pas lieu de tenir compte de l'augmentation du poids de la gélatine par la fixation de la formaldéhyde, celle-ci passant presque intégralement dans les eaux de lavage, ce que j'ai vérifié par l'analyse. Ce fait est la conséquence de la différence considérable des poids moléculaires entre les matières albuminoïdes et la formaldéhyde.

Pour reconnaître la gélatine dans les gelées du commerce, on suit une marche analogue : le procédé permet de différencier facilement les gelées artificielles de gélatine des gelées végétales naturelles.

Pour doser la gélatine en présence de l'albumine ou de matières albuminoïdes coagulables par la chaleur, on commence par séparer ces produits en portant à l'ébullition. Dans tous les cas, il est préférable de faire l'addition de formaldéhyde dans le produit amené à l'état de consistance pâteuse; en solution étendue, il ne se forme aucun précipité.

Les matières albuminoïdes insolubilisées par la formaldéhyde ne sont pas attaquées par les alcalis ou les acides étendus; leur insolubilité dans l'eau bouillante, l'alcool, l'éther et les liquides neutres est complète.

La méthode que je viens de décrire montre que la séparation des matières albuminoïdes par la formaldéhyde semble être applicable à un grand nombre de cas.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Analyse du carbure de calcium industriel. — M. H. MOISSAN, (*Comptes rendus* du 3 octobre 1898, p. 457). — La préparation du carbure de calcium est devenue industrielle, et ce composé est obtenu aujourd'hui en grande quantité, bien que la fabrication de tonnes de carbure présente de grosses difficultés. Au début, les industriels qui ont fabriqué ce carbure de calcium ont pris, comme variété de carbone, des cokes contenant une grande quantité de matières minérales riches en soufre et en phosphore. La chaux employée renfermait du silicate d'alumine, des phosphates et des sulfates. Un semblable mélange, chauffé au four électrique, ne pouvait que donner du carbure très

impur, et renfermant du phosphure de calcium, du sulfure d'aluminium, et même des siliciures décomposables par l'eau. L'acétylène produit, en partant d'un tel composé, était souillé d'hydrogène phosphoré et d'hydrogène sulfuré.

Ayant compris les inconvénients d'un tel produit, les industriels ont perfectionné leur fabrication, et on rencontre aujourd'hui dans le commerce des carbures de calcium bien fondus, homogènes, à cassure nettement cristalline et à reflets mordorés caractéristiques. Malgré l'aspect assez particulier de ce composé, son analyse est cependant intéressante. Parmi les méthodes qui ont été déjà indiquées, celle de MM. Lunge et Cedercreutz (1) paraît donner de bons résultats.

La grande difficulté est d'avoir un échantillon homogène, quand il s'agit d'un lot de quelque valeur, la dureté du carbure de calcium rendant l'échantillonnage très difficile.

En théorie, 1 kg. de carbure de calcium doit donner 349 lit. de gaz acétylène ; la décomposition, par un lait de chaux saturé de gaz acétylène, d'un certain nombre de carbures de calcium industriels a donné des volumes variant entre 292 et 318 litres; mais, pour les carbures n'ayant pas un aspect fondu et cristallisé, les volumes oscillent entre 228 et 260 litres.

Sans s'arrêter à l'étude des impuretés du gaz acétylène, l'auteur fait remarquer que quelques échantillons renferment des doses d'ammoniaque assez fortes. M. Chuard (2) a mentionné ce fait et a trouvé dans le gaz : 0,03 à 0,06 p. 100 d'ammoniaque et 0,24 à 0,40 d'azote dans le résidu. M. Moissan a trouvé, sur quatre échantillons, les chiffres suivants : azote total 0,02 — 0,12 — 0,15 — 0,31. Pour étudier plus facilement le résidu insoluble provenant de l'attaque du carbure de calcium, l'auteur le décompose par une solution d'eau sucrée, de manière à maintenir la chaux en solution. Le résidu de 10 gr. de carbure est jeté sur un filtre, lavé à l'eau sucrée, puis à l'eau pure bien exempte d'acide carbonique. On le traite ensuite par l'alcool et par l'éther; on le dessèche enfin à 40 degrés dans le vide.

Ce résidu, examiné au microscope, renferme surtout du siliciure de carbone, du siliciure de calcium et de fer, des parcelles blanches riches en chaux, parfois un peu de sulfure de calcium et du graphite. L'attaque de ce résidu par HCl au 1/10 donne une solution contenant du fer, de la chaux, une petite quantité d'alumine et du phosphore ; le siliciure de carbone et le graphite restent inattaqués. HCl concentré accroît la solubilité des premiers corps ci-dessus, mais il n'y a pas de relation entre le chiffre des matières insolubles et la richesse en acétylène.

Silicium. — Le silicium se rencontre surtout à l'état de siliciure

(1) *Zeits. f. angew. Chemie*, 1897, p. 651.
(2) *Bull. Soc. Chim.* 1897 T. XVII p. 678.

de carbone, reconnaissable au microscope par ses cristaux hexagonaux, colorés en vert ou en bleu. Sa grande densité (3.12) et sa stabilité facilitent sa séparation des autres substances. On peut attaquer alternativement, par SO^4H^2 bouillant et par l'acide fluorhydrique, le résidu du carbure de calcium, pour obtenir le siliciure de carbone et le graphite, que l'on sépare ensuite par le bromoforme de densité 2, 9.

Le silicium se rencontre parfois à l'état de siliciure de calcium; on trouve aussi des cristaux de silice empilés.

L'auteur n'a jamais rencontré de carbure prenant feu à l'air sous l'action de l'eau, par suite de l'inflammation de l'hydrogène silicié ; mais on peut obtenir un dégagement d'hydrogène silicié dans le traitement des résidus par HCl; ce gaz provient de la décomposition du siliciure de calcium.

Soufre. — Le soufre se trouve à l'état de sulfure de calcium et de sulfure d'aluminium. La présence du sulfure de calcium est décelée dans certains résidus, après attaque par l'eau sucrée, en faisant arriver sous une préparation microscopique une solution étendue d'acétate de plomb acidifié par quelques gouttes d'acide acétique. Les parcelles blanches de sulfure de calcium deviennent noires ; or, il ne se produit pas d'hydrogène sulfuré par l'action de l'eau sur le sulfure de calcium en présence de la chaux hydratée. Au contraire, les carbures industriels fournissent, en présence d'un excès d'eau, un lait de chaux, dont la solution limpide produit, avec les sels de plomb, un précipité noir renfermant du soufre et des traces de phosphore. Cela tient à la formation de produits de décomposition du sulfure de calcium en présence de l'hydrate de chaux.

On ne rencontre d'ailleurs pas d'hydrogène sulfuré dans le gaz acétylène formé en présence d'un excès d'eau, car il est retenu par le lait de chaux qui se produit.

Les sulfates de la chaux, dans la préparation du carbure de calcium, sont réduits, et il se forme du sulfure de calcium indécomposable par l'eau; mais, si la chaux contient du silicate d'alumine, il se forme du siliciure de carbone, et, s'il y a des sulfates ou des sulfures, il peut se produire un sulfure d'aluminium décomposable par l'eau froide. Le soufre ne peut pas se rencontrer à l'état de sulfure de silicium, car, si l'on chauffe au rouge dans une nacelle de l'aluminium impur, contenant du silicium, dans un courant d'hydrogène sulfuré, on obtient, dans la nacelle, du sulfure d'aluminium fondu, et, dans la partie froide du tube, un anneau de sulfure de silicium. Ce dernier, très volatil, ne saurait donc se trouver dans le carbure de calcium.

Lorsqu'un carbure de calcium renferme une certaine quantité de sulfure de calcium, il fournit, par décomposition par l'eau, des traces d'un composé organique contenant du soufre et différent de l'hydrogène sulfuré.

Le dosage du soufre total peut être effectué en traitant quelques grammes de carbure par une petite quantité de lessive alcaline ; on évapore à sec ; on décompose par un mélange de carbonate et d'azotate alcalin ; on reprend par l'eau, et, après filtration, le liquide est acidulé par HCl. Après traitement par l'ammoniaque et après filtration, on dose le soufre.

Sur 3 échantillons, l'auteur a trouvé :

Soufre : 0.37 — 0.43 — 0.74 p. 100.

Fer. — La teneur en fer est variable et dépend surtout de la pureté du carbone employé ; on le trouve à l'état de siliciure et de carbo-siliciure.

Phosphore. — La majeure partie est à l'état de phosphure de calcium décomposable par l'eau ; on en trouve aussi dans les petites sphères à aspect métallique contenant du fer et du silicium.

Carbone. — Quelques échantillons de carbure de calcium contiennent une petite quantité de graphite, que l'on rencontre sous forme de lamelles très minces, parfois hexagonales, le plus souvent contournées et irrégulières. Ce graphite non foisonnant retient du calcium et de la silice. Aucun des échantillons de carbure de calcium étudiés par M. Moissan ne renfermait de carbone à l'état de diamant. X. R.

Dosage du mercure dans les vins. — MM. GAYON et LABORDE (*Revue de viticulture* du 13 août 1898, p. 177). — On a préconisé depuis quelque temps l'emploi des sels mercuriques en viticulture, pour combattre certaines maladies de la vigne, spécialement le black-rot.

Il y a, par conséquent, lieu de rechercher si le vin provenant de vendanges ainsi traitées contient ou non des quantités plus ou moins sensibles de ce métal.

Merget avait donné, en 1888, une méthode qu'il appliquait aux liquides de l'organisme. Il soumettait le liquide à l'ébullition avec un excès d'AzO^3H, afin de détruire les matières organiques ; après refroidissement, il immergeait de petites lames de cuivre pur, bien décapées, sur lesquelles le mercure se précipitait à l'état d'amalgame. En enlevant les lames et en appliquant sur celles-ci du papier préalablement imprégné d'une solution ammoniacale de nitrate d'argent, la réduction par la vapeur de mercure donnait une teinte brune plus ou moins foncée, suivant la quantité de mercure déposée.

Ce procédé est très sensible, puisqu'il permet de déceler un dix millionnième de mercure, mais il est incertain, quoique son auteur affirme que, dans certaines limites, il peut être employé quantitativement et donner une appréciation suffisamment exacte, suivant la teinte du papier réduit.

MM. Gayon et Laborde préfèrent recueillir par électrolyse le

mercure sur une lame d'or, et, après l'avoir redissous dans AzO^3H, ils le dosent volumétriquement avec une solution titrée de protochlorure d'étain. Ils ont pu déterminer ainsi la proportion de mercure, même à la dose de quelques dixièmes de milligr.

Ils opèrent de la façon suivante :

A un litre de vin suspect, on ajoute 150 cc. d'AzO^3H pur ; on chauffe jusqu'à réaction vive, et on laisse celle-ci se poursuivre après avoir retiré du feu.

Quand le liquide est devenu jaune paille et bien limpide, on le soumet à l'électrolyse pendant douze ou quinze heures, en employant, comme électrode négative, une lame d'or sur laquelle tout le mercure vient se déposer. On redissout ensuite le mercure à chaud par quelques cc. d'AzO^3H, et si, comme il arrive souvent, il est souillé d'un peu de matière organique, on traite la solution acide par 1 à 2 décigr. de chlorate de potasse et quelques gouttes d'HCl ; puis on ajoute quelques cc. d'eau et on fait bouillir un instant pour chasser le chlore. Après refroidissement, on sature les acides par l'ammoniaque, ou l'on ajoute une liqueur contenant de l'acétate d'ammoniaque et de l'acide acétique, et l'on verse enfin la liqueur titrée d'étain.

Cette liqueur se prépare en dissolvant à chaud 8 gr. d'étain en feuilles dans 100 cc. d'HCl pur et étendant à 2 litres. Cette liqueur est titrée avec une solution contenant 10 gr. de bichlorure de mercure pur par litre, et, pour éviter l'action retardatrice de HCl de la liqueur d'étain, on ajoute à l'essai contenant 0 gr. 1 de sel mercurique 5 cc. d'une liqueur contenant par litre.

Acétate d'ammoniaque	100 gr.
Acide acétique	100 gr.

Ce procédé de dosage du mercure, utilisé par MM. Gayon et Laborde a été indiqué en 1893 par ce dernier (1) ; nous rappelons qu'il repose sur la réaction suivante :

Quand on fait agir une liqueur de protochlorure d'étain sur un sel mercurique en dissolution, il se produit un précipité de protochlorure de mercure, tant qu'il y a du sel mercurique non transformé ; mais, dès que tout le mercure est passé à l'état de calomel, le sel d'étain agit sur le précipité et le réduit en partie à l'état de mercure, de sorte que la liqueur, primitivement blanche, prend une teinte brune caractéristique. Ce virage est très sensible, et il n'est besoin d'aucun autre indicateur pour saisir la fin de la réaction.

Comme, dans la recherche du mercure dans les vins, on opère sur de très petites quantités de mercure, il faut éviter de trop diluer la solution ; on peut, d'ailleurs, arriver facilement à terminer le dosage avec un volume de liquide égal à 10 cc. au maximum.

(1) *Journal de pharmacie et de chimie*, 1893, t. 27, p. 507.

En ajoutant à des vins des quantités connues de bichlorure de mercure, variant de 1 à 20 milligr. par litre, les auteurs ont retrouvé ces doses en appliquant la méthode ci-dessus.

MM. Gayon et Laborde ont constaté que, pendant la fermentation alcoolique, le mercure était presque entièrement insolubilisé ; on n'en trouve plus que des traces dans les vins provenant de moûts qui en renfermaient une dose assez sensible.

X. R.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Essai du minerai de nickel. — M. H. W. EDWARDS (*Eng. and Mining*, mai 1898). — On prépare les deux solutions suivantes :

Solution A. — On dissout dans un litre d'eau 11 gr. de cyanure de potassium pur du commerce (à 98 p. 100) et 0 gr. 5 de nitrate d'argent.

Solution B. — On dissout dans 500 cc., 50 gr. d'acide citrique, 38 gr. environ de carbonate de soude et 7 gr. 5 d'iodure de potassium. On n'ajoute au début que 35 gr. de carbonate, et le reste peu à peu, de manière à obtenir une liqueur neutre, avant d'ajouter l'iodure.

On opère de la manière suivante : 2 gr. 5 de minerai séché à 100 degrés sont introduits dans une fiole de 250 cc. et dissous dans 20 cc. d'HCl. On complète à 250 cc. et on mélange. On filtre ; on prélève 50 cc., qu'on additionne de 50 cc. de solution B. On verse de l'ammoniaque dilué en léger excès, jusqu'à production de la teinte bleue caractéristique, et on laisse refroidir. On titre alors avec la solution A, que l'on ajoute goutte à goutte et en agitant sans cesse. Au début, il se forme un nuage blanc, qui disparaît par l'addition de la dernière goutte de solution A. On titre comparativement de la même manière une solution type de nickel pur.

Ce procédé exige une demi-heure environ ; les résultats sont concordants, mais un peu trop forts. Il n'est pas applicable aux minerais contenant plus de 1 p. 100 de cobalt et plus de 25 p. 100 de fer ou de manganèse.

Dosage du plomb dans les alliages. — M. E. GARRIGUE (*Journal of American chemical Soc.*, 1898 p. 508). — Cette méthode est basée sur l'insolubilité du chromate de plomb dans l'ammoniaque et la solubilité du chromate de cuivre dans ce même réactif. Il est plus rapide que celui qui consiste à précipiter le plomb à l'état de sulfate.

La solution du plomb et du cuivre dans AzO^3H est mélangée avec du bichromate de potasse en excès et additionnée d'une forte quantité d'ammoniaque. On chauffe jusqu'à ce que le mélange surnageant soit parfaitement clair, et on filtre le précipité de chromate de plomb dans un creuset de Gooch, sur un petit disque de papier ; on le lave avec de l'ammoniaque diluée, de l'eau chaude, puis de l'alcool et on le sèche.

Cette méthode permet de séparer le plomb du cuivre et du zinc; mais, s'il existe en même temps de l'antimoine, du bismuth ou du fer, on doit employer la méthode au sulfate. Si l'on veut déterminer le plomb en présence de l'antimoine, il est nécessaire d'ajouter un fort excès de SO^4H^2, pour éviter l'entraînement d'une petite quantité d'antimoine ; on dilue très légèrement, et on filtre aussi rapidement que possible.

L'auteur dose le plomb dans les soudures de la manière suivante : 1 gr. environ de soudure est traité par AzO^3H, puis on ajoute 20 cc. de SO^4H^2 concentré, et on évapore le liquide jusqu'à apparition de vapeurs sulfuriques. L'acide métastannique est dans ce cas complètement dissous. Après addition de 80 cc. d'eau froide, la solution est agitée, et le sulfate de plomb filtré au creuset de Gooch.

Le filtrat est rendu alcalin par l'ammoniaque, puis légèrement acidifié par SO^4H^2. On fait bouillir, et le volumineux précipité blanc, reçu sur un filtre, est calciné dans un fort courant d'air et pesé. Il est constitué par de l'oxyde stannique.

Si l'on emploie plus de 80 cc. d'eau pour la dilution, ou si on laisse celle-ci sur le bain-marie pendant une heure ou deux, l'étain commence à se précipiter. H. C.

Recherche du manganèse. — M. D. VITALI (*Bollettino chimico farmaceutico*, 1898, p. 545). — La réaction qui consiste à rechercher le manganèse par l'action du bioxyde de plomb et de AzO^3H peut ne pas se produire, soit à cause du défaut de concentration de l'acide, soit à cause du défaut de proportions dans les réactifs employés. On évite toute cause d'erreur par le procédé suivant : dans la solution sulfurique de sel de manganèse, on ajoute quelques cristaux de bromate de potasse, et l'on obtient à froid la coloration rouge violacée d'acide permanganique.

A. D.

Analyse du caoutchouc. — M. LECOCQ (*Bull. Assoc. belge des Chimistes*, juillet 1898, p. 139). — Le caoutchouc brut est formé par un hydrocarbure terpénique ayant la constitution d'un polyterpène et pour formule $C^{10}H^{16}$. Il est soluble dans l'éther, le sulfure de carbone, l'essence de térébenthine, le chloroforme, le benzol ; il se ramollit à chaud, durcit à froid ; il fond à 180 degrés et se décompose vers 235 degrés.

L'analyse du caoutchouc brut comprend, d'abord, un traitement à l'aide de dissolvants appropriés, pour éliminer tout ce qui n'est pas caoutchouc pur. On peut ainsi doser l'eau, les cendres, l'amidon, les matières sucrées, les principes azotés, et enfin, en se servant de l'alcool, les résines dont la proportion peut atteindre 40 p. 100.

On ne peut pas établir, d'après sa constitution chimique, la valeur du caoutchouc vulcanisé, car il faudrait, d'abord, définir exactement le phénomène chimique de la vulcanisation. Les résultats de cette opération sont bien établis, mais l'attention du chimiste ne s'est pas encore portée sur la nature des combinaisons qui se produisent.

On remarque que le caoutchouc vulcanisé se dissout moins facilement dans les dissolvants du caoutchouc pur. Le dosage des matières minérales ne peut se faire par simple incinération du produit, étant données les modifications que peuvent subir certains composés, tels que les carbonates et les sulfures. Il a fallu chercher un dissolvant de la matière organique qui laissât intacte la matière minérale. Le nitro-benzol remplit très bien ce but.

La température d'ébullition de ce dissolvant étant très élevée, et sa nature oxydante pouvant modifier l'état de certains constituants minéraux, C.-O. Weber (1) a indiqué l'emploi du chloroforme pour abaisser la température d'ébullition du nitro-benzol. On met en contact dans un ballon fermé, pendant 1 heure, 3 gr. de substance avec 3 cc. de chloroforme. On fait ensuite bouillir le tout au refrigérant ascendant avec 50 cc. de nitro-benzol, dans un bain de paraffine. Après 2 heures d'ébullition, on laisse refroidir ; on ajoute 100 cc. d'éther; on filtre et on lave à l'éther. Le résidu insoluble est formé par les matières minérales, que l'on pèse et que l'on identifie. L'addition au caoutchouc de matières inertes, telles que : carbonate de chaux, phosphate de chaux, talc, sulfate de baryte, etc., est destinée à rendre le caoutchouc plus résistant aux températures élevées et à la pression ; cette adjonction ne constitue donc pas toujours une fraude. Le dosage de ces composés peut se faire sur le résidu insoluble du traitement au nitrobenzol.

On peut doser séparément le sulfure d'antimoine par le procédé suivant, dû à Unger: on chauffe avec précaution 1 gr. 50 de substance avec 10 gr. de sulfure de sodium cristallisé, jusqu'à disparition de la mousse, puis on élève la température. On reprend par l'eau la masse refroidie, et on filtre pour séparer le carbone. Au filtrat on ajoute HCl, qui précipite le soufre et le sulfure d'antimoine, qu'on peut peser après l'avoir chauffé au rouge sombre.

On peut déterminer le soufre total par la méthode de Eschka,

(1) *Zeits f. angew Chemie,* 5 avril 1898.

modifiée par Donath. On chauffe dans un creuset de porcelaine 0 gr. 5 à 1 gr. de caoutchouc, additionné de 1 gr. de nitrate d'ammoniaque, de 1 gr. de carbonate de soude et de 1 gr. de magnésie calcinée. On reprend ensuite la masse blanche par l'eau chaude et HCl, et on précipite par le chlorure de baryum..

La densité donnée par la plupart des fabricants ne peut être une base certaine d'appréciation de la valeur du caoutchouc, car il arrive que certains industriels introduisent dans leurs produits des matériaux nuisibles à la qualité de ceux-ci et précisément dans le but d'abaisser la densité et de se rapprocher de celle du caoutchouc pur, qui varie entre 0,925 et 0,960.

La sciure de bois et de liège se retrouvent dans le résidu insoluble dans le nitro-benzol.

D'après Heinzerling, on peut rechercher la paraffine, la résine, l'huile de lin durcie et différentes graisses, en traitant la substance par un mélange de sulfure de carbone et d'essence de térébenthine renfermant 5 p. 100 d'alcool et porté vers 50 à 70 degrés pendant plusieurs heures. On filtre ; on évapore, puis on traite le résidu de l'évaporation par une solution alcoolique de potasse, qui dissout les glycérides et la résine en laissant insoluble la paraffine. On sépare alors, et on identifie la résine et les graisses par les méthodes connues.

On peut enfin citer l'essai suivant, imaginé par Kissling. On prélève un échantillon A d'une lanière de caoutchouc ; on l'étend fortement, et on la soumet, ainsi tendue, pendant longtemps à une température de 100 à 110 degrés ; on prélève ensuite un nouvel échantillon B. On traite chaque échantillon pendant 5 heures par le sulfure de carbone, et pendant 2 heures par l'éther. L'échantillon A doit donner 7 à 10 p. 100 d'extrait et B 11 à 12 p. 100, quand le produit est de bonne qualité.

On peut ajouter à ces divers dosages quelques essais de résistance et d'allongement, qui rentrent plutôt dans le cadre de la mécanique.

Recherche de la saccharine. — M. ABRAHAM (*Journ. de Pharm. de Liège*, septembre 1898, p. 268). — On sait qu'une des principales réactions indiquées pour caractériser la saccharine consiste à fondre celle-ci avec la soude caustique, qui la convertit en salicylate, et à rechercher ensuite l'acide salicylique par les procédés ordinaires.

Or, il arrive parfois que l'on obtient, par le perchlorure de fer, des colorations douteuses. Pour rechercher à quelles causes il faut attribuer celles-ci, l'auteur a fondu avec de la soude caustique un certain nombre de substances, et il a obtenu les résultats suivants :

Le houblon, la glycyrrhizine, le sucre, la coloquinte, la gomme laque, le copal, la gomme dammar, la sandaraque n'ont donné absolument aucune coloration avec le perchlorure de fer.

La gomme adragante a donné une coloration vert sale.

L'extrait de gentiane a donné une coloration brun-bleu passagère.

L'aloès a donné une coloration brun-bleu sale.

Le ménianthe a donné une coloration vert sale.

La petite centaurée a donné une coloration vert sale.

Le quinquina a donné une coloration verte très intense.

La noix vomique a donné une coloration verte très intense.

L'absinthe a donné une coloration verte très intense.

Les écorces d'oranges ont donné une coloration verte très intense.

Café épuisé et enrobé. — M. PETERMANN (*Bull. Assoc. belge des Chimistes*, juin 1898, p. 109). — L'auteur a examiné un échantillon de café torréfié dont l'enrobage était conforme aux règlements qui l'autorisent, puisque l'analyse donnait :

Matières minérales totales.	4,57 p. 100
Oxyde ferrique.	0,40 —

Cet oxyde ferrique venait sûrement de l'enrobage, car, il se détachait, lorsqu'on dissolvait dans l'éther la substance grasse qui le fixe. De plus l'incinération des grains entiers, sans remuer les cendres, montre qu'ils sont entourés d'une fine pellicule d'oxyde ferrique, tandis que l'intérieur est entièrement blanc. Le dosage de l'extrait organique et des matières totales solubles dans l'eau a montré que ce café avait subi une altération plus profonde et répréhensible.

En effet, 10 gr. de café en poudre ont donné, après épuisement par 200 cc. d'eau, évaporation et dessiccation du résidu aqueux, un extrait de 12, 11 p. 100, après avoir soustrait les matières minérales solubles. Un dosage de contrôle, par simple ébullition de 10 gr. de café avec de l'eau et filtration, a donné 12, 90 p. 100 d'extrait. D'autre part, un échantillon de café torréfié pur, composé de moitié Java et moitié Chéribon, contenait 22 p. 100 d'extrait. Les moyennes citées par divers auteurs sont comprises entre 25 et 28 p. 100 d'extrait.

Le café examiné était donc épuisé de la moitié de ses principes actifs et enrobé ensuite pour lui donner l'apparence d'un café normal. X. R.

BIBLIOGRAPHIE

Les Terres rares (Minéralogie ; Propriétés ; Analyse), par P. Truchot, 1 volume de 315 pages, avec 6 figures, cartonné à l'anglaise. (Georges Carré et C. Naud, éditeurs, 3, rue Racine, Paris). Prix 5 francs. — Cet ouvrage fixe le détail des connaissances physiques et chimiques qu'on possède actuellement sur les métaux des terres rares.

Leurs applications à l'éclairage et le grand nombre de documents qu'elles fournissent à l'analyse en font un sujet d'une puissante actualité scientifique. L'auteur a divisé son ouvrage en trois parties.

1° La partie *minéralogique*, comportant un tableau des minéraux des terres rares, l'étude détaillée des principaux d'entre eux, en particulier des sables monazités qui sont actuellement exclusivement employés à la fabrication des manchons incandescents, et enfin un aperçu sur la situation géographique des principaux gisements.

2° La partie *générale*, dans laquelle se trouve la description de chacun des métaux rares et de leurs sels à acides minéraux et organiques.

3° La partie *analytique*, comprenant tout ce qu'on sait actuellement sur les différentes méthodes de fractionnement et de séparation,les caractères analytiques des différents métaux rares et, enfin, les divers procédés d'analyse de produits commerciaux, nitrate de thorium, précipité de thorium, sables monazités, manchons à incandescence, etc.

En résumé, cet ouvrage est utile aux chimistes et à tous ceux qu'intéressent les découvertes récentes et les travaux de MM. Delafontaine, Etard, Lebeau, Langfeld, Moissan, Urbain, etc., sur ce point de la chimie moderne où se spécialisent chaque jour de nouvelles et fécondes industries.

Acidimétrie des moûts, vins et vinaigres par la méthode volumétrique gazeuse, par A. Bernard, 1 brochure de 99 pages, chez l'auteur à Cluny (Saône-et-Loire). — L'auteur a consacré à l'étude de l'acidimétrie des moûts, par la méthode volumétrique gazeuse, de nombreuses études qui sont résumées dans la présente brochure, qui intéressera tout particulièrement les chimistes œnologues. Les procédés les plus ordinairement employés pour déterminer l'acidité des moûts et des vins consistent dans l'emploi des liqueurs titrées alcalines. Mais le point exact de saturation est difficile à saisir. Pasteur a proposé, comme critérium de la neutralisation exacte, la formation d'un précipité floconneux souvent peu visible. D'autres chimistes se contentent du virage de la matière colorante du vin. Un grand nombre d'autres se servent d'un indicateur coloré, phénolphtaléine ou tournesol.

Il résulte de ces divers modes opératoires des divergences de résultats qui peuvent atteindre près de 1 gr. d'acidité, et ce fait est d'autant plus regrettable que l'acidité est un élément important d'appréciation dans l'analyse d'un vin.

M. Bernard a cherché à éviter ces inconvénients en adoptant un procédé différent, qui consiste à mesurer le volume de gaz acide carbonique dégagé par le mélange de 20 cc. de vin et d'un excès de solution aqueuse de bicarbonate de soude.

Il comporte deux opérations;

1° Un premier essai (tarage) avec une liqueur d'acidité connue (solution décinormale de SO^4H^2).

2° Un second essai avec le liquide d'acidité inconnue (moût ou vin) comparativement avec le premier.

La différence, en plus ou en moins, des volumes de gaz dégagés dans les deux cas, est multipliée par un coefficient particulier, et le résultat ajouté ou retranché de l'acidité de la liqueur titrée.

Pour faire ces opérations, l'auteur emploie le calcimètre qu'il avait antérieurement imaginé.

L'exactitude du procédé de M. Bernard a été vérifiée notamment par

MM. Bouffard et Dupont (*Revue de viticulture*, 3 septembre 1898), qui ont opéré sur des solutions de tartre et d'acide tartrique purs, ainsi que sur des vins plus ou moins sucrés. Ce procédé peut donc rendre des services aux œnologues pour le dosage d'un des éléments les plus importants.

X. R.

Recherches de chimie et de physiologie appliquées à l'agriculture (t. III). par A. Petermann, 1 vol. de 450 pages (Mayolez et Audiarte, éditeurs à Bruxelles; G. Masson, éditeur à Paris), prix 8 fr. — Le troisième volume des recherches de Petermann est presque entièrement consacré à l'analyse des sols belges. Celles-ci sont précédées par des considérations générales relatives à l'établissement des cartes agronomiques, et aux méthodes analytiques.

Au point de vue de la confection des cartes agronomiques l'auteur montre l'intérêt considérable qu'il y a à faire entrer en ligne de compte la composition chimique des terres.

Vient ensuite la description de la méthode d'analyse du sol suivie à la station agronomique de Gembloux que dirige M. Petermann.

Dans un dernier chapitre du volume, l'auteur résume et discute les résultats obtenus.

X. R.

Bibliographie des sciences et de l'industrie. — Nous annonçons à nos lecteurs l'apparition d'une publication intéressante : *la Bibliographie des Sciences et de l'Industrie*, qui donne mensuellement le titre de tous les nouveaux livres et le sommaire des journaux relatifs aux sciences, à l'art de l'ingénieur et à l'industrie.

Elle sera envoyée ***gratuitement*** à toutes les personnes qui en feront la demande à la librairie ***Vve Ch. DUNOD, quai des Grands-Augustins, 49, Paris.***

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Liste des brevets d'invention relatifs à la chimie demandés en France du 17 juin 1898 au 6 juillet 1898 (1).

278.979. — 17 juin 1898. — **Société Anonyme Badische Anilin et Soda-Fabrik.** — Procédé pour la production des acides oxy-anthraquinone sulfoniques.

279.210. — 25 juin 1898. — **Société Franz Fritzsche et Cie.** — Procédé de préparation et de séparation des aldéhydes de la forme $C^{10}H^{16}O$ autres que le citral.

279.421. — 6 juillet 1898. — **Pérot.** — Procédé de fabrication de la baryte caustique, au moyen du four électrique.

(1) Communication de MM. Marillier et Robelet, Office international pour l'obtention des brevets d'invention en France et à l'étranger, 42, boulevard Bonne-Nouvelle, Paris.

Le Gérant : C. CRINON.

Laval. — Imp. parisienne L. BARNÉOUD & Cie.

TABLE DES MATIÈRES

De l'année 1898

TABLE DES AUTEURS





